N° d'ordre :

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3e CYCLE EN SPECTRONOMIE

PAR

Yves BARJHOUX

SUJET

Températures de spin sous polarisation dynamique dans un système unidimensionnel, le TANOL.

Soutenue le 10 Mai 1974, devant la Commission d'Examen

JURY

M. SOUTIF	*Président*
Mme J. LAJZEROWICZ MM. V. JACCARINO M. NECHTSCHEIN	*Examinateurs*

N° d'ordre :

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3e CYCLE EN SPECTRONOMIE

PAR

Yves BARJHOUX

SUJET

Températures de spin sous polarisation dynamique dans un système unidimensionnel, le TANOL.

Soutenue le 10 Mai 1974, devant la Commission d'Examen

JURY

M. SOUTIF — *Président*

Mme J. LAJZEROWICZ
MM. V. JACCARINO
M. NECHTSCHEIN
— *Examinateurs*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARKIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Pédiatrie
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLANBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHAPACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	COUMES André	Radioélectricité
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	**Physiologie animale**
MM.	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Mlle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Sémélologie médicale
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique Industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	DE ROUGEMONT Jacques	Neurologie
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	CHEEKE John	Thermodynamique
	GILLESPIE John	I.S.N.
	ROCKAFELLAR Ralph	Mathématiques appliquées
	WOHLFARTH Erich	Physique du solide

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	DURAND Francis	Métallurgie
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAUTRON René	Chimie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JANIN Bernard	Géographie
	JOLY Jean-René	Mathématiques pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MAYNARD Roger	Physique du solide
	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
	PIERY Yvette	Physiologie animale
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	**Chimie organique**
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT-Michel	Physique du solide
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	GUITTON Jacques	Chimie
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques appliquées
	KUHN Gérard	Physique
	LACOUME Jean-Louis	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeanine	Physique
MM.	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie Organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PHELIP Xavier	Rhumatologie

MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	RENAUD Maurice	Chimie
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	CRABLEE Pierre	C.E.R.M.O.
	CURRIE Jan	Mathématiques appliquées
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Fait le 1.10.73

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Résonance Magnétique du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

Monsieur le Professeur SOUTIF m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je lui exprime ma reconnaissance.

Je remercie Madame LAJZEROWICZ de s'être intéressée au travail de notre groupe, et d'avoir fourni plusieurs échantillons pour cette étude. Je la remercie également, avec Monsieur JACCARINO, d'avoir accepté de participer au jury.

J'ai trouvé dans le Laboratoire de Résonance Magnétique de très bonnes conditions de travail. J'en sais gré à Monsieur SERVOZ-GAVIN.

Cette étude a été entreprise au sein d'un groupe animé par Jean-Paul BOUCHER et Maxime NECHTSCHEIN. Je leur exprime mon amitié, ainsi qu' aux autres membres du groupe : Mohmed AHMED-BAKHEIT, Gilbert AUZET, François DEVREUX, Frédéric FERRIEU et Marc PLAINDOUX.

Je remercie Madame Eymery et Mademoiselle ANNA d'avoir gardé leur bonne humeur tout au long de la frappe de ce texte.

Je remercie enfin Madame MARGUERETTAZ pour le travail qu'elle effectue avec gentillesse, ainsi que tous les membres du Laboratoire.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544305_0034

SOMMAIRE

	Page
I - INTRODUCTION.	1
II - LE TANOL.	5
1 - Structure cristallographique.	5
2 - Les propriétés magnétiques du Tanol.	10
III - LES RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS SUR DES MONOCRISTAUX DE TANOL.	13
1 - Le temps de relaxation nucléaire spin-réseau	13
2 - Les expériences de polarisation dynamique	13
2.1 - Le dispositif expérimental de polarisation dynamique	16
2.2 - L'effet Overhauser	20
IV - LE MODELE DES SYSTEMES DE SPINS DU TANOL.	27
A - LE RESEAU DE RSERVOIRS THERMIQUES ASSOCIE AUX SYSTEMES DE SPINS DU TANOL	28
1 - L'hamiltonien général	28
2 - Les différents réservoirs thermiques	31
2.1 - Les réservoirs électroniques	33
2.2 - Les réservoirs nucléaires	35

Page

3 - L'évolution des réservoirs Zeeman nucléaires 40

3.1 - Les interactions hyperfines couplent les réservoirs nucléaires aux réservoirs électroniques 40

3.2 - Les cross-relaxations nucléaires 43

4 - La rotation des méthyles 45

4.1 - La rotation des méthyles et la relaxation nucléaire vers les électrons 46

4.2 - La rotation des méthyles et les cross-relaxations nucléaires. 49

5 - Récapitulation : le système d'équations couplées qui gouverne l'évolution des températures 53

B - LES DENSITES SPECTRALES DE CORRELATION ELECTRONIQUE DU TANOL. 55

1 - Les corrélations dans un système unidimensionnel parfait 55

2 - Les systèmes linéaires réels. Introduction d'un temps de coupure 56

3 - Les cross-corrélations électroniques dans les chaînes d'échange. 61

V - RESULTATS THEORIQUES ET DISCUSSION. 63

A - LE PROGRAMME DE CALCUL DES TEMPERATURES DE SPIN : "ANEMONE5" 63

Page

B - DISCUSSION DES RESULTATS. 69

1 - Détermination du temps de coupure à l'aide de la relaxation nucléaire 69

1.1 - L'anisotropie du temps de relaxation T_{1N} 70

1.1.1 - Temps de relaxation nucléaire dans le cas de plusieurs réservoirs Zeeman. 70

1.1.2 - Les différentes approximations. 74

1.2 - La variation du temps de relaxation T_{1N} en fonction du champ magnétique 82

2 - L'effet Overhauser 83

2.1 - Confrontation des différents modèles avec l'expérience. Détermination de la direction d'échange 83

2.2 - La non-symétrie des signaux de RMN polarisés 103

2.3 - L'influence de la température de l'échantillon sur l'effet Overhauser. 107

VI - CONCLUSION. 113

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE : LE "LISTING" DU PROGRAMME DE CALCUL "ANEMONE5".

I - INTRODUCTION

Cette étude s'insère dans un travail de groupe, portant sur le comportement dynamique des spins dans certains systèmes magnétiques solides. Un intérêt particulier est porté aux systèmes unidimensionnels, dont le Tanol est un exemple. Ce radical libre nitroxyde a déjà fait l'objet de nombreuses études :

- sa structure cristallographique a été déterminée par rayons X (1,2) ;
- des mesures de chaleur spécifique (3) et de susceptibilité magnétique statique (4) ont révélé la présence d'interactions d'échange antiferromagnétique, du type Heisenberg linéaire ;
- la mesure des déplacements paramagnétiques des raies de RMN d'un monocristal à 4.2 K (5,6) a permis d'avoir une certaine connaissance des tenseurs d'interaction hyperfine entre les protons et les électrons ;
- le temps de relaxation électronique spin-réseau T_{1e}, et la largeur de la raie de RPE ont été mesurés pour un monocristal (7,8).

Il est possible de"saturer" partiellement la raie de RPE à l'aide d'une onde hyperfréquence de puissance raisonnable. En raison des interactions hyperfines, les spins nucléaires sont perturbés par cette saturation. On observe alors une modificatio

de l'amplitude du signal de résonance nucléaire ; c'est l'effet Overhauser. On peut obtenir dans le Tanol des signaux nucléaires polarisés d'amplitude 10 à 25 fois plus grande que celle du signal normal de RMN. L'augmentation d'amplitude est accompagnée d'un changement de signe : les signaux polarisés correspondent à une raie d'émission ; c'est un effet Overhauser négatif. Ceci indique que les interactions hyperfines sont principalement de type dipolaire.

Lors d'expériences effectuées sur des monocristaux de Tanol, pour certaines orientations du champ magnétique statique $\vec{H}_o$, on observe des signaux nucléaires polarisés de forme complexe (8). Cette forme semble résulter de la superposition de deux raies de signes opposés et de largeurs inégales. L'interprétation de ce phénomène est l'objet de cette étude.

Le signal complexe observé suggère l'existence de plusieurs températures de spins nucléaires au sein d'une même molécule de Tanol, lorsqu'on sature la raie de RPE. Des températures de signes opposés doivent même coexister .

Pour traiter complètement ce problème nous développons un modèle de systèmes de spins, à partir du formalisme du réseau de réservoirs thermiques (9). A chaque spin nucléaire de la molécule nous associons une température Zeeman. Selon les cas, nous considérons 6 ou 10 températures nucléaires. La température d'un spin nucléaire dépend de son interaction avec les électrons :

si l'interaction scalaire est forte, le spin a tendance à prendre une température positive ;
par contre, si l'interaction dipolaire est prépondérante la température du spin est plutôt négative.

Par ailleurs, les interactions dipolaires entre spins nucléaires provoquent des cross-relaxations et homogénéisent les températures nucléaires. Il en résulte que les températures des spins nucléaires sont solutions d'un système d'équations d'évolution couplées. Nous résoudrons ce système par ordinateur en régime permanent.

Les constantes d'évolution se présentent sous la forme de produits de facteurs géométriques et de fonctions de corrélation des spins électroniques. Des mesures du temps de relaxation nucléaire spin-réseau T_{1N} sont nécessaires pour obtenir des informations sur la corrélation temporelle des spins électroniques.

Il s'avère qu'il fauttenir compte dans le calcul à la fois des fonctions d'autocorrélation et des fonctions de cross-corrélation entre deux spins électroniques de la même chaîne. Or la direction des chaînes d'échange dans le Tanol est inconnue. Trois directions sont possibles a priori ; nous les essaierons successivement pour prévoir l'allure des signaux polarisés.

II - LE TANOL

Le Tanol ou tétraméthyl 2,2,6,6, pipéridinol 4, oxyle 1, est un radical libre nitroxyde. Chaque molécule contient une valence non saturée, répartie entre un atome d'oxygène et un atome d'azote. Le spin $S = \frac{1}{2}$ de l'électron non apparié est responsable des propriétés magnétiques qui sont détaillées dans le second paragraphe de ce chapitre. Examinons d'abord les caractéristiques géométriques d'un cristal de Tanol.

1 - Structure Cristallographique.

Elle est relativement bien connue à la suite de deux études successives par rayons X (1,2).

La molécule, représentée sur la figure 1, est formée d'un cycle de cinq carbones et un azote, en conformation chaise. Elle possède un plan de symétrie qui contient le groupement alcool $C_{(1)}HOH$ et la liaison N-O. Outre les protons $H(O_1)$ et $H_{(1)}$ du groupement alcool, contenus dans le plan de symétrie, le cycle carboné porte 16 autres protons répartis symétriquement en 2 groupements méthylènes et 4 groupements méthyles (les méthyles "axiaux" pointant presque perpendiculairement au plan C-N-C et les méthyles "équatoriaux" dont les axes sont approximativement contenus dans le plan C-N-C).

Le groupe d'espace est Cm ; le plan miroir est confondu avec le plan de symétrie de la molécule. La maille élémentaire est monoclinique, de paramètres $a = 7.10$ Å, $b = 14.0$ Å, $\beta = (\vec{a},\vec{c}) = 119.8°$, $c = 5.84$ Å. Elle contient deux molécules parallèles entre elles, se déduisant par la translation $\frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}$, comme le montrent les projections de la structure sur le plan miroir $(\vec{a},\vec{c})$ et sur le plan $(\vec{a},\vec{b})$, représentées sur les figures 2 et 3.

Figure 1 : La molécule de TANOL - tétraméthyl 2,2,6,6, pipéridinol 4, oxyle 1.
On utilise ici les notations de Berliner (2).

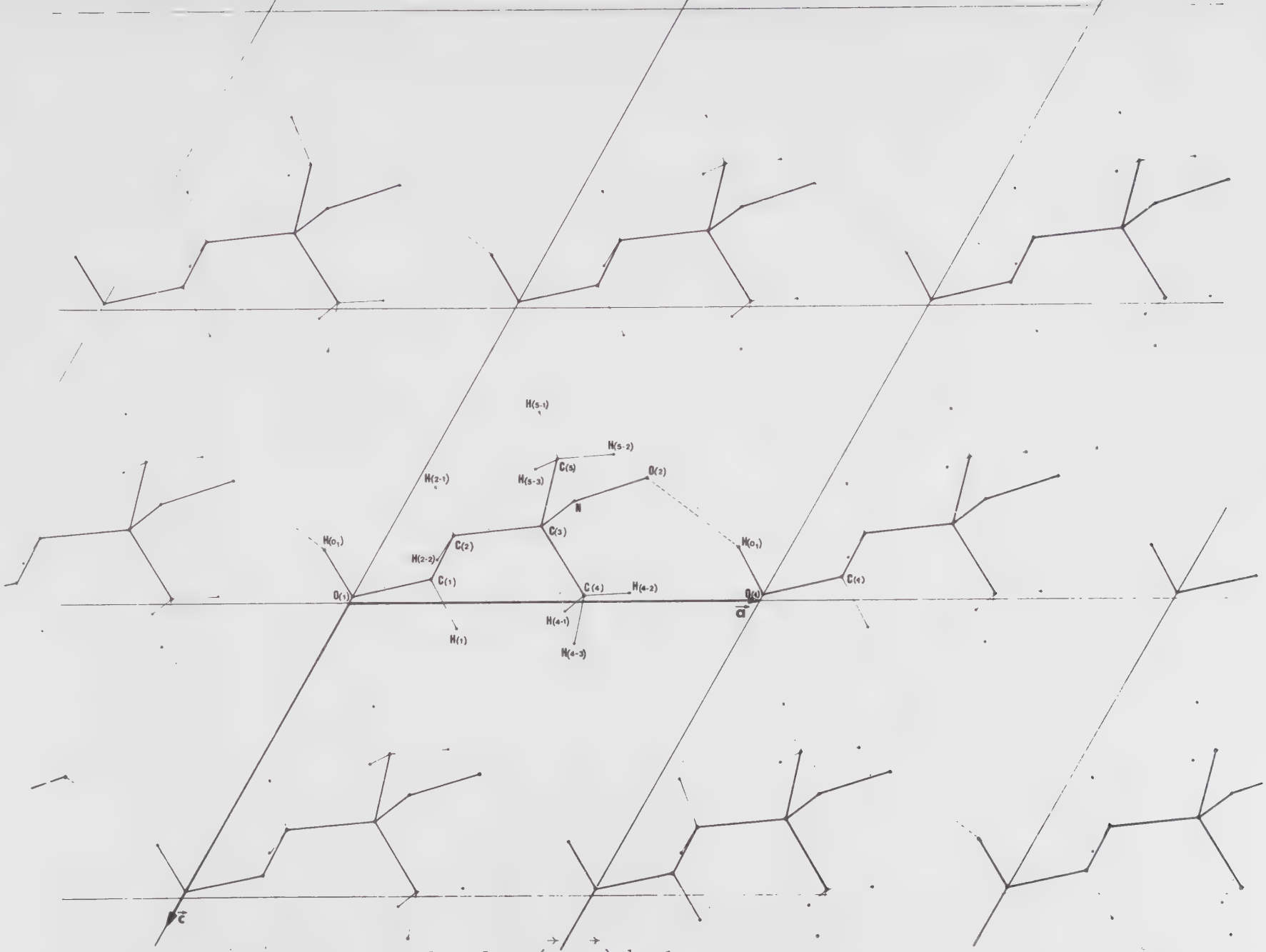


Figure 2 : Projection sur le plan (a, c) de la structure cristallographique du TANOL
Les cycles en conformation "chaise" sont reliés par des liaisons hydrogène

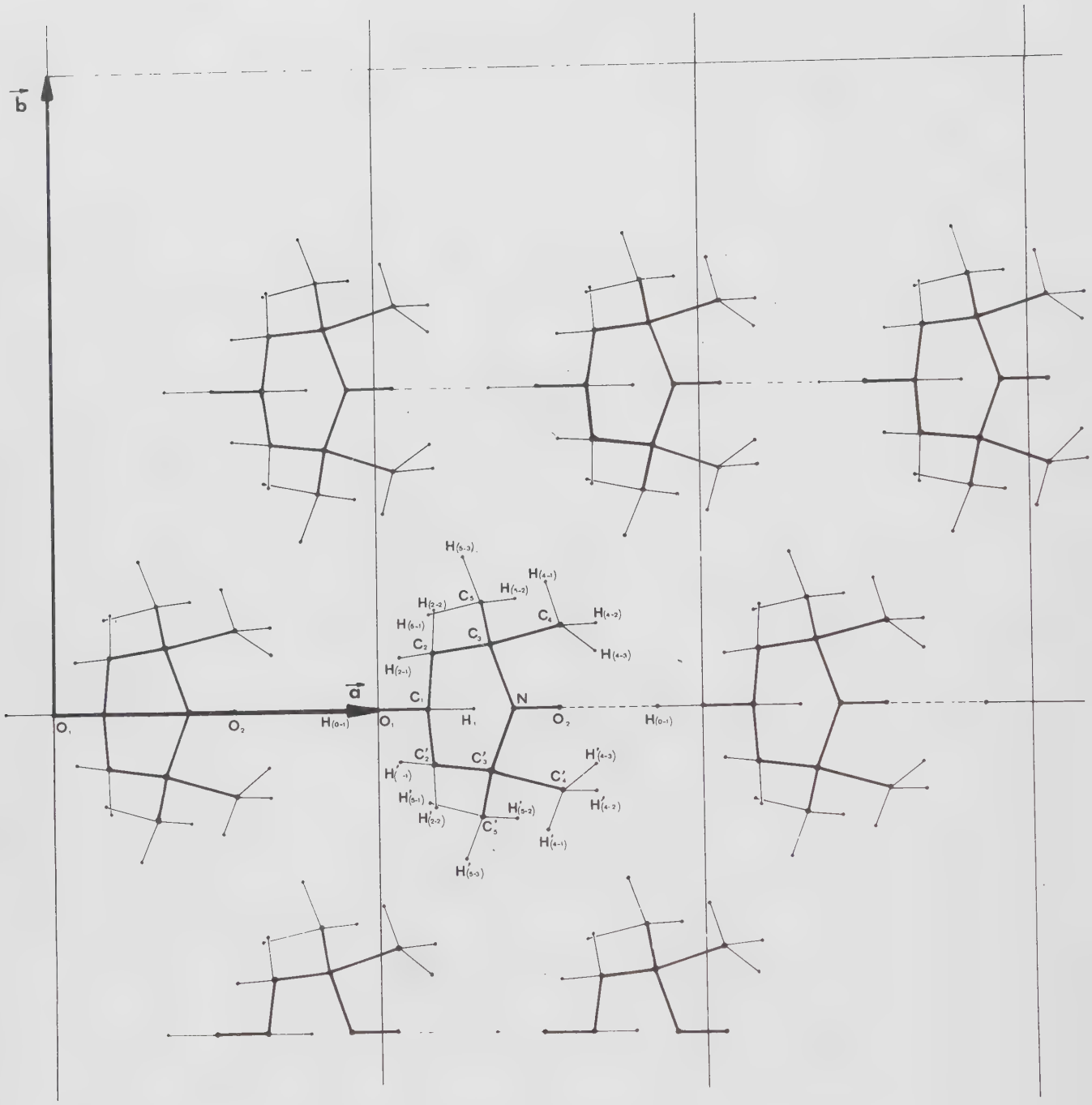


Figure 3 : Projection sur le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$) de la structure cristallographique du TANOL.

Le tableau I donne les coordonnées des protons et des vecteurs de translation du réseau cristallin (1,2,5). Le repère utilisé est orthonormé ; son origine est placée sur l'atome d'azote ; le demi axe Ox est dirigé selon la liaison NO ; le demi axe Oy est parallèle au vecteur de translation $-\vec{b}$. L'incertitude sur la position des protons peut atteindre 0.1 Å (2).

Tableau I

Protons	Coordonnées en Angströems x	y	z	Constantes d'interaction scalaire en Gauss		
$H(O_1)$	2.40	0	1.65	-2.0	±0.1	
H(1)	4.09	0	3.67	0.3	±0.1	
H(2-1)	4.54	1.13	1.22	-0.5	±0.3	
H(2-2)	4.15	2.09	2.46	-1.3	±0.7	
H(4-1)	-0.79	2.72	1.73	-0.8	±0.5	
H(4-2)	0.37	1.83	1.81	∿-0.3		∿ -2.1 méthyles axiaux.
H(4-3)	-0.83	1.26	2.30	-1.0	±0.3	
H(5-1)	-0.07	2.05	-1.69	∿ 0.0		
H(5-2)	0.90	2.38	-0.57	-1.0	±0.3	∿ 1.0 méthyles équatoriaux.
H(5-3)	-0.45	3.30	-0.76	2.0	±0.2	
Vecteurs de Translation du réseau.						
$\vec{a}$	6.725	0	2.276			
$\vec{b}$	0	-14.0	0			
$\vec{c}$	-4.374	0	3.870			

Le Tanol est un radical libre nitroxyde particulièrement stable. Son point de fusion est 72°C. La cohésion du solide est assurée par des forces de Van der Waals et par les liaisons hydrogène qui relient les molécules entre elles.

Les monocristaux, obtenus par évaporation lente de solutions saturées dans un mélange de benzène et d'acétone, sont translucides, de couleur orange. Ce sont des prismes allongés selon l'axe $\vec{c}$ (de dimensions typiques 8x2x2 mm^3), ou des plaquettes à faces parallèles au plan $(\vec{a},\vec{c})$(dimensions 4x5x2.5 mm^3). Le plan $(\vec{a},\vec{c})$ est un plan de clivage. Il est possible d'obtenir des monocristaux de taille suffisante pour des mesures de relaxation nucléaire, ou d'effet Overhauser.

2 - Les propriétés Magnétiques du Tanol.

Elles ont d'abord été étudiées en mesurant la chaleur spécifique entre 1.3 K et la température ambiante (3). La courbe de chaleur spécifique d'origine magnétique en fonction de la température, $C_M = f(T)$, présente un maximum assez plat vers 4 K. Cette courbe a été interprétée en introduisant un hamiltonien d'échange antiferromagnétique, du type Heisenberg unidimensionnel, où les électrons sont couplés par interaction entre plus proches voisins dans des chaînes linéaires. L'intégrale d'échange J, déterminée en utilisant les calculs de Bonner et Fischer (10), a pour valeur $\frac{J}{k} = -4.15$ K.

Cette interprétation a été confirmée par des mesures de susceptibilité magnétique statique effectuées sur une poudre (4). De plus, l'anisotropie du facteur g est très faible : $\frac{\Delta g}{g} \simeq 3.5\ 10^{-3}$ (11), d'où $\frac{\Delta J}{J} \simeq (\frac{\Delta g}{g})^2 \simeq 10^{-5}$. Il est donc approprié de décrire les interactions d'échange par un hamiltonien isotrope :

$$E = -2J \sum_{\lambda} \vec{s}_{\lambda} \cdot \vec{s}_{\lambda+1}$$

Plus récemment, des mesures de chaleur spécifique ont été effectuées aux très basses températures, jusqu'à 0.35 K (12). Il apparaît un pic de chaleur spécifique très aigu à 0.49 K, qui correspond à la température de Néel.

Les interactions hyperfines ont été étudiées en mesurant les déplacements paramagnétiques des raies de RMN d'un monocristal à 4.2 K, en fonction de la direction du champ magnétique statique dans trois plans cristallographiques (5,6). La détermination exacte des tenseurs d'interaction (axes et valeurs principales) n'était pas possible car le spectre de RMN n'était pas complètement résolu dans le champ magnétique utilisé (16.6 kG). Cependant, ces mesures ont permis de mettre au point un modèle des interactions hyperfines. La partie irréductible de chaque tenseur est représentée par l'interaction dipolaire entre le spin du proton considéré et le spin électronique. Un modèle d'orbitale électronique localisée en 4 points (voir la figure 4) décrit de façon approchée la répartition de l'électron non apparié sur deux orbitales $2p_z$, avec les densités 0.27 et 0.73 sur l'azote et l'oxygène, respectivement. L'ajustement du modèle pour reproduire les déplacements observés donne les parties scalaires des tenseurs (avec une certaine incertitude, voir le tableau I).

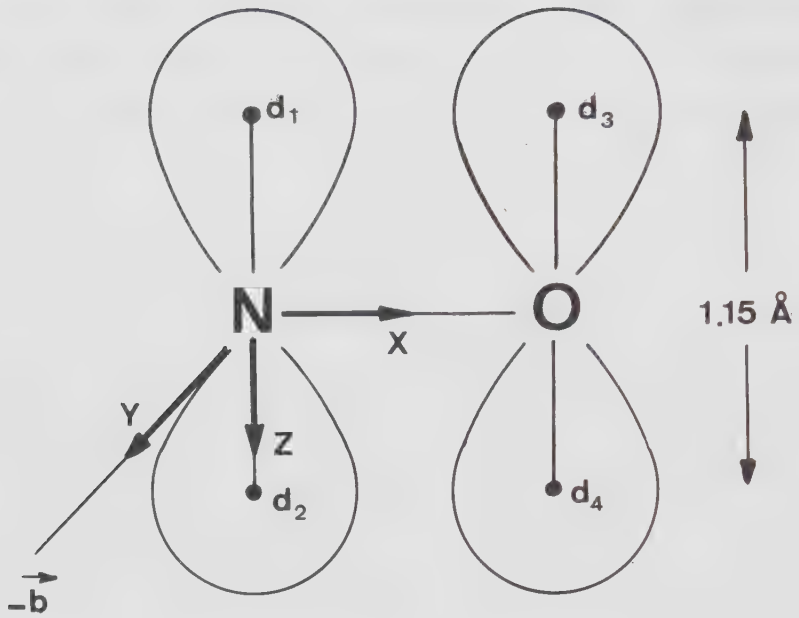


Figure 4 : "Modèle à 4 points" décrivant la répartition électronique autour de la liaison nitroxyde ($\vec{N}$-$\vec{O}$) (6). L'axe de chaque orbitale 2p appartient au plan ($\vec{a}$, $\vec{c}$). Les densités électroniques sur les différents points valent :

$d_1 = d_2 = 0.135$

$d_3 = d_4 = 0.365$

III - LES RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS SUR DES MONOCRISTAUX DE TANOL

L'interprétation des expériences de polarisation dynamique s'appuie sur des mesures du temps de relaxation nucléaire qui donnent des informations sur les corrélations électroniques unidimensionnelles du Tanol. Les caractéristiques du temps de relaxation sont présentées dans le premier paragraphe de ce chapitre.

Un second paragraphe décrit les expériences de polarisation dynamique que nous avons effectuées.

1 - Le Temps de relaxation nucléaire spin-réseau.

Nous présentons ici les résultats de mesures du temps de relaxation T_{1N}, effectuées sur des monocristaux de Tanol, à température ambiante (6). T_{1N} est mesuré à l'aide d'un spectromètre pulsé, en utilisant une séquence d'impulsions π, $\frac{\pi}{2}$. La fréquence de Larmor nucléaire est ν_N = 32 MHz. Le retour à l'équilibre de l'aimantation est exponentiel, aux incertitudes de mesure près. On mesure T_{1N} en fonction de l'orientation du champ magnétique statique $\vec{H}_o$ par rapport au réseau cristallin de l'échantillon.

Les figures 5 et 6 présentent les valeurs de la probabilité de relaxation $\frac{1}{T_{1N}}$ lorsque le champ magnétique $\vec{H}_o$ balaie le plan $(\vec{a},\vec{c})$ et le plan perpendiculaire à $\vec{c}$, respectivement. On constate que l'anisotropie est assez faible dans les deux plans explorés, la valeur moyenne de $\frac{1}{T_{1N}}$ se situant autour de 1700 s^{-1}. Sur la figure 6, on remarque la symétrie de $\frac{1}{T_{1N}}$ par rapport au plan miroir $(\vec{a},\vec{c})$, qui coupe le plan perpendiculaire à $\vec{c}$ en $\vec{a}^*$.

2 - Les Expériences de Polarisation Dynamique.

Au cours d'une expérience de polarisation dynamique, il faut satisfaire les trois exigences suivantes :

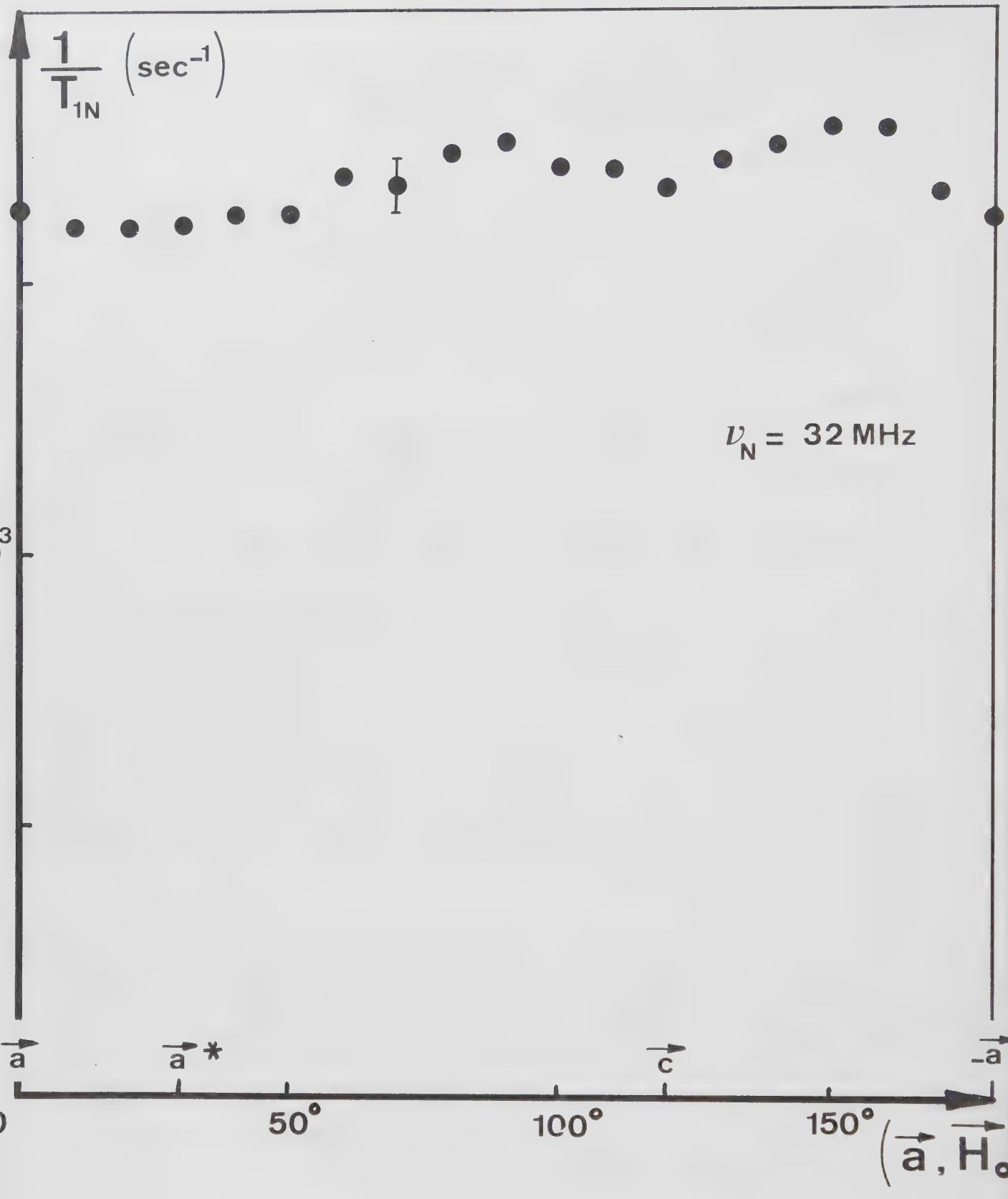


Figure 5 : Probabilité de relaxation nucléaire à 32 MHz.
Le champ magnétique $\vec{H}_o$ balaie le plan cristallographique $(\vec{a}, \vec{c})$.

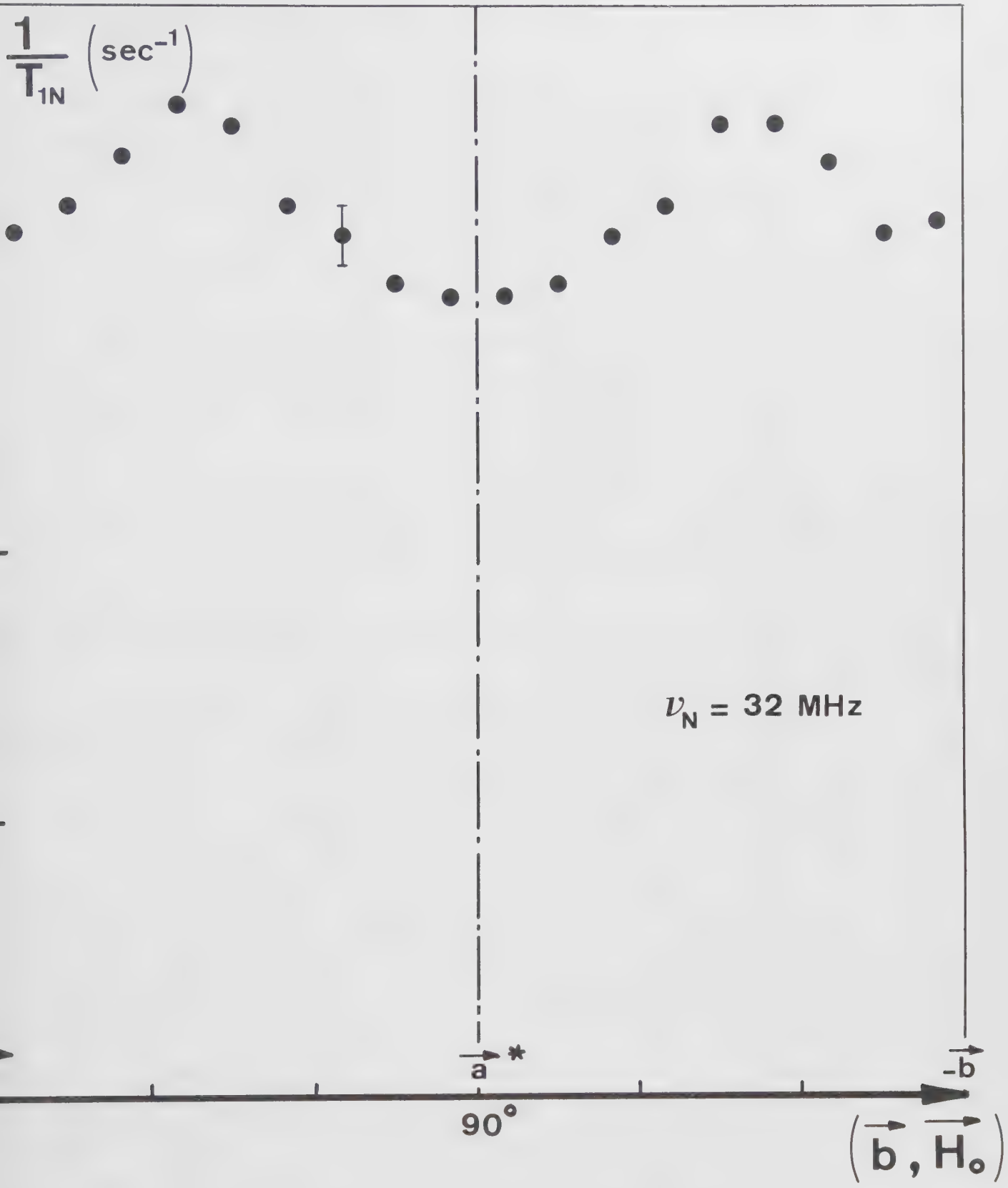


Figure 6 : Probabilité de relaxation nucléaire à 32 MHz.
Le champ magnétique $\vec{H}_o$ balaie le plan perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$.

- il faut "saturer" la raie de RPE. Pour cela, l'échantillon étant placé dans un champ magnétique statique $\vec{H}_o$, on l'irradie par une onde électromagnétique de pulsation $\omega = \omega_e$ ($\omega_e = -\gamma_e H_o$ est la pulsation de Larmor électronique).
- il faut pouvoir observer simultanément le signal de RMN.
- enfin la température de l'échantillon doit être contrôlée efficacement, en dépit de l'échauffement très important provoqué par l'irradiation électromagnétique.

Dans un premier temps, nous décrivons les caractéristiques de l'appareil utilisé. Nous analyserons ensuite les résultats obtenus dans le Tanol.

2.1 - Le dispositif expérimental de polarisation dynamique

L'appareil, construit par H. Jouve, est décrit en détail dans sa thèse (8). Nous opérons dans un champ magnétique de 1 kG environ, qui correspond à une fréquence de Larmor électronique $\nu_e = \frac{\omega_e}{2\pi} \simeq 2.9$ GHz, et à une fréquence de Larmor nucléaire $\nu_N \simeq 4.4$ MHz ($\frac{\nu_e}{\nu_N} = \frac{|\gamma_e|}{\gamma_N} \simeq 658$).

- l'onde électromagnétique est fournie par un carcinotron qui peut fonctionner entre 2 et 4 GHz, ce qui correspond à la gamme des ondes décimétriques. L'onde est ensuite amplifiée dans un tube à propagation d'onde (T.P.O) jusqu'à une puissance maximum utilisable $P_s \simeq 12$ W, et transmise à une cavité hyperfréquence utilisée pour produire le champ saturant H_1. Le schéma d'ensemble du spectromètre est représenté sur la figure 7. La cavité utilisée est du type coaxial réentrant. Cette solution offre l'avantage d'un très faible encombrement (une longueur d'onde de 15 cm est obtenue dans une cavité cylindrique de diamètre extérieur inférieur à 4 cm), et d'un facteur $\frac{H_1^2}{P_s}$ élevé, en raison du très faible volume de la cavité : $\frac{H_1^2}{P_s} \simeq 1.6\ G^2/W$. La cavité se présente comme une ligne coaxiale cylindrique, court-circuitée à une extrémité et terminée par

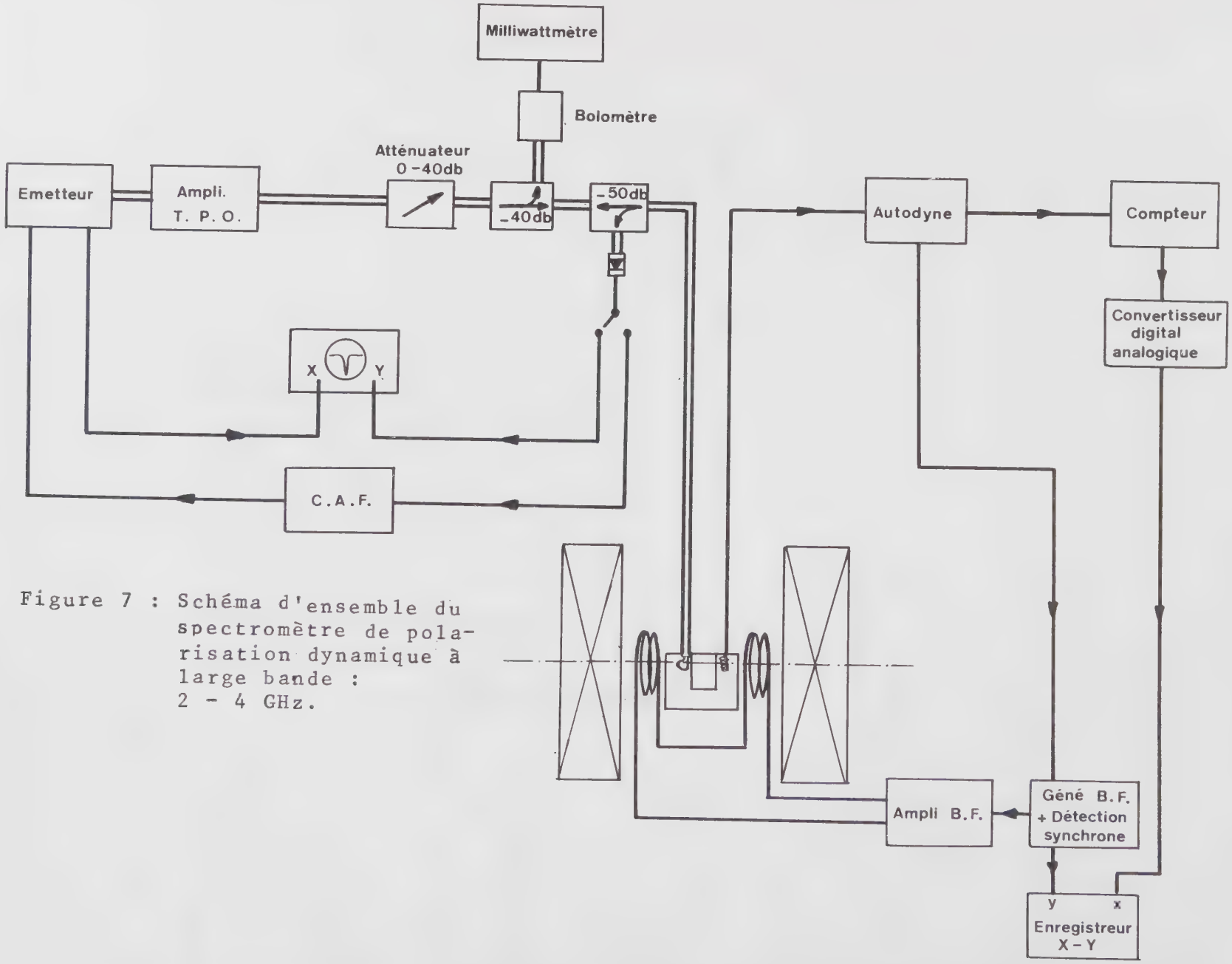


Figure 7 : Schéma d'ensemble du spectromètre de polarisation dynamique à large bande : 2 - 4 GHz.

une partie capacitive à l'autre extrémité. Le facteur de surtension Q, voisin de 1000, dépend beaucoup de l'état des surfaces internes de la cavité ; une très légère oxydation, qui se traduit par un aspect moins brillant des surfaces, fait nettement baisser le facteur Q, et le rapport $\frac{H_1^2}{P_s}$. Un autre paramètre critique pour obtenir un champ saturant intense est le couplage entre la ligne de transmission et la cavité, qu'on optimise en ajustant la position d'une boucle inductive qui plonge dans la cavité. Ces contingences expérimentales font qu'il n'est pas facile d'obtenir des mesures parfaitement reproductibles.

Le champ magnétique alternatif peut être décomposé en deux composantes tournant en sens contraires. Une seule de ces composantes est utilisée. Elle fournit un champ saturant maximum $H_{1\,max} \simeq 4$ Gauss dans les meilleures conditions.

La fréquence du carcinotron est asservie à la fréquence de résonance de la cavité par une détection synchrone (on module la fréquence du carcinotron). Ce contrôle automatique de fréquence est noté C.A.F. sur la figure 7.

- le signal de RMN est détecté à l'aide d'un oscillateur de type Robinson. La bobine du circuit oscillant qui contient l'échantillon est placée dans la cavité. La fréquence est balayée autour de ν_N ($\nu_N \simeq 4.4$ MHz). L'absorption est enregistrée après détection synchrone (on module le champ magnétique $\vec{H}_o$). On enregistre en fait la dérivée de la raie d'absorption.

- le monocristal de Tanol est fixé à une tige d'alumine orientable qui plonge dans la cavité. Comme une grande partie de la puissance de pompage se dissipe dans l'échantillon (de volume typique $\simeq 40$ mm^3), il est nécessaire de le refroidir énergiquement à l'aide d'un jet d'azote gazeux. Le dispositif de régulation de la température comprend un thermocouple qui est piqué dans le cristal (voir la figure 8). De la sorte, même si les gradients de température entre la surface et le coeur de l'échantillon ne sont pas négligeables, on contrôle

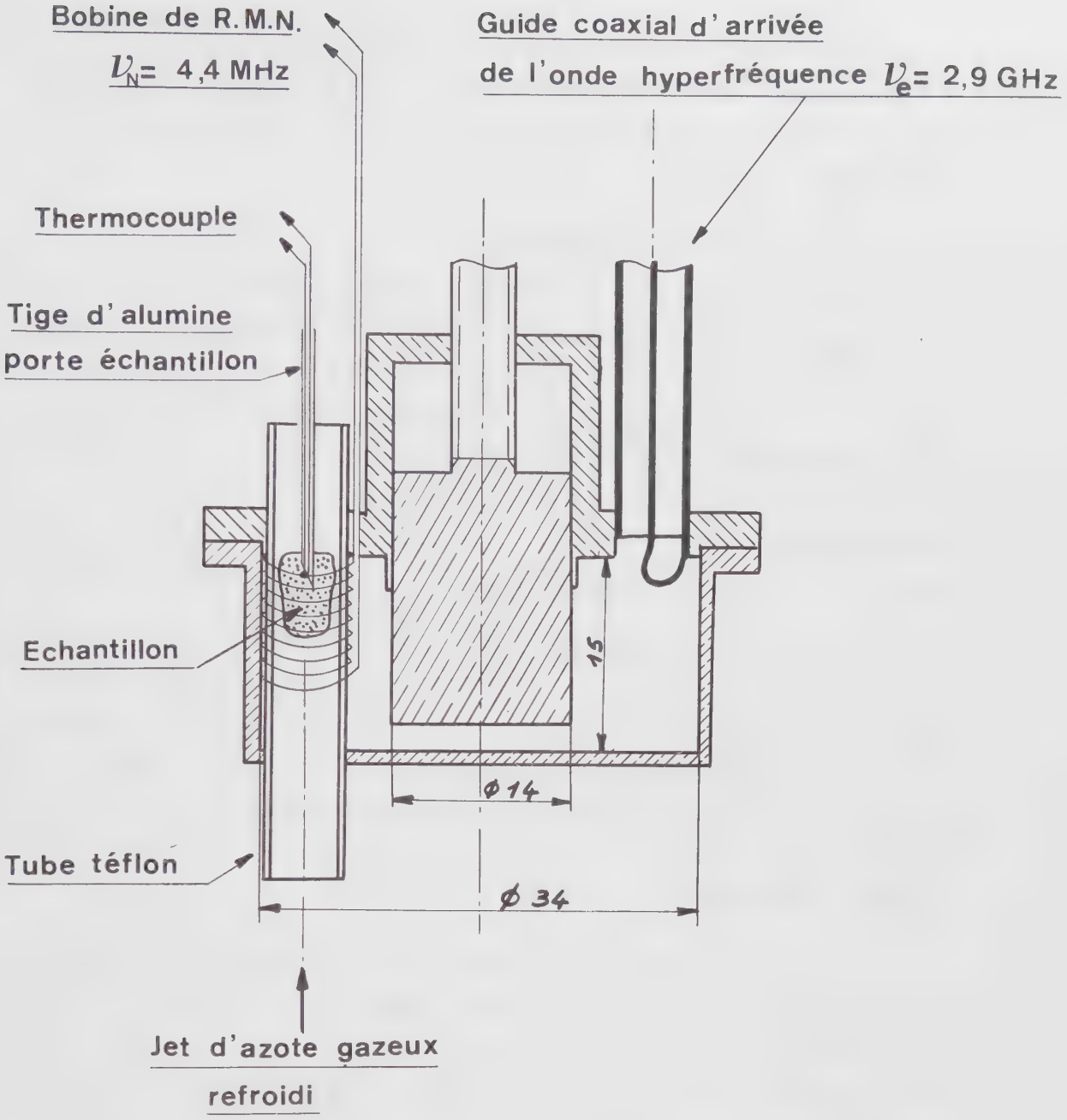


Figure 8 : Tête de mesure du spectromètre de polarisation dynamique.

Gamme de températures : 100 - 300 K.

la température du coeur de l'échantillon (entre 100 K et 300 K). En général, un monocristal ne résiste pas à plus d'une dizaine d'expériences, à cause des contraintes thermiques qu'il subit.

2.2 - L'effet Overhauser.

Un exemple des signaux de RMN que nous avons enregistrés est présenté sur la figure 9. On y voit le signal enregistré sans onde hyperfréquence ; c'est la dérivée d'une raie d'absorption d'amplitude P_o. Le signal enregistré sous saturation a une amplitude beaucoup plus grande, et son signe est inversé : c'est la dérivée d'une raie d'émission d'amplitude P. Le rapport des amplitudes est $\frac{P}{P_o} \simeq -25$, dans ce cas. La largeur du signal de RMN n'est pas modifiée par l'onde hyperfréquence.

Ces signaux sont caractéristiques de l'effet Overhauser et dénotent la présence, dans le spectre de mouvement des électrons, de composantes spectrales à la pulsation ω_e (pulsation de Larmor électronique). En effet, en ne considérant qu'une seule température de spin nucléaire (9), on montre que le rapport de polarisation est $\frac{P}{P_o} \div T_{1_N} \Phi(\omega_e)$, où $\Phi(\omega)$ est le spectre du mouvement d'échange.

La variation des signaux nucléaires polarisés, en fonction de l'orientation du champ magnétique statique $\vec{H}_o$ dans le plan $(\vec{a},\vec{c})$ et le plan perpendiculaire à $\vec{c}$, est présentée sur les figures 10a) et 11a), respectivement. L'anisotropie est très marquée dans les deux plans explorés. L'amplitude des signaux est maximum pour $\vec{H}_o \| \vec{c}$ ou $\vec{H}_o // \vec{b}$, avec une forme simple qui est la dérivée d'une raie d'émission. Pour $\vec{H}_o // \vec{a}^*$, l'amplitude est minimum et le signal observé a une forme complexe ; cette forme semble résulter de la superposition d'une raie positive large (absorption) et d'une raie négative étroite (émission). Notons que certains signaux n'ont pas tout à fait la symétrie attendue ; si la raie d'absorption (ou d'émission) polarisée est symétrique, alors sa dérivée doit avoir un centre de symétrie ; en particulier, les signaux enregistrés doivent avoir un nombre pair d'extremums, ce qui n'est pas toujours le cas.

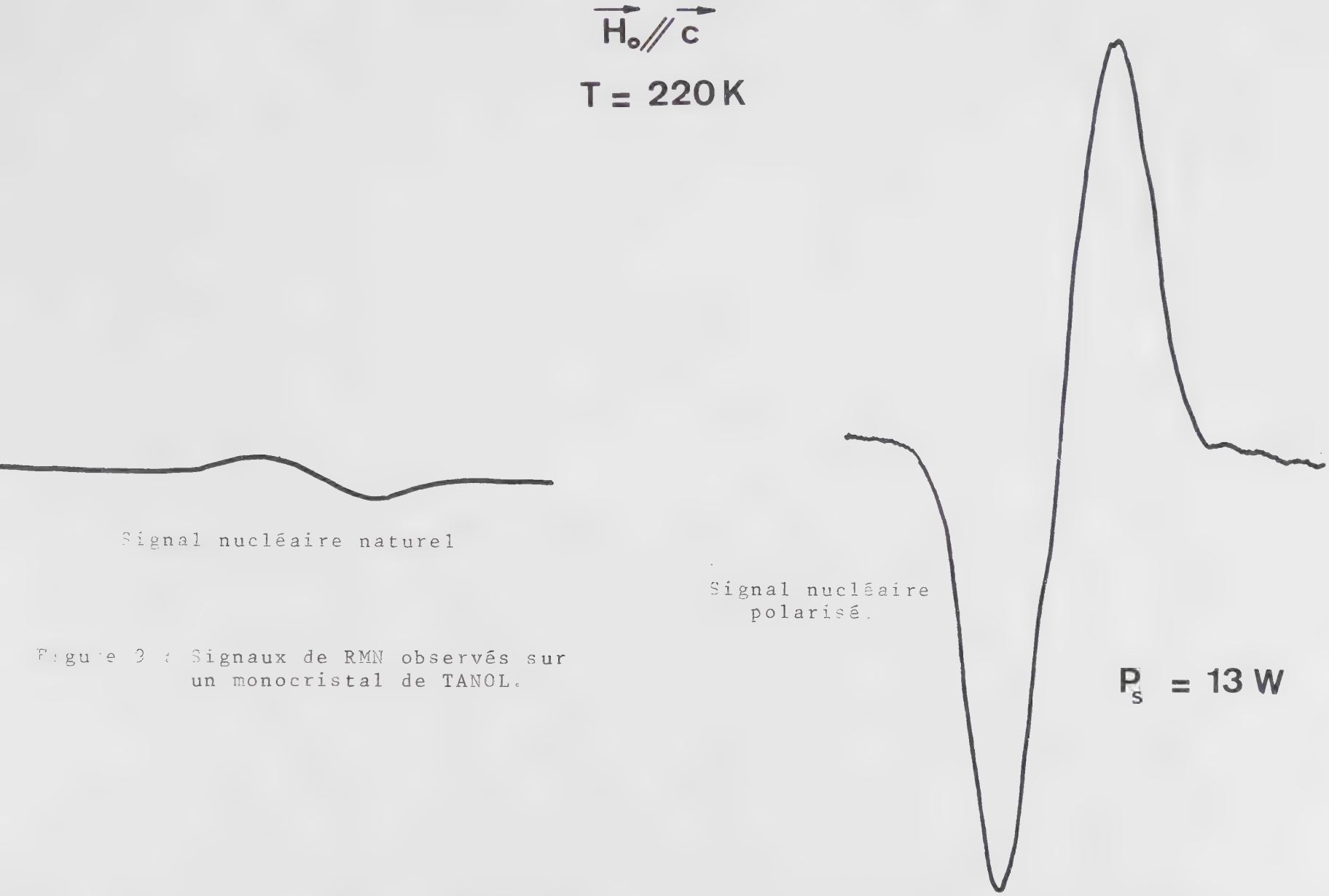


Figure 3 : Signaux de RMN observés sur un monocristal de TANOL.

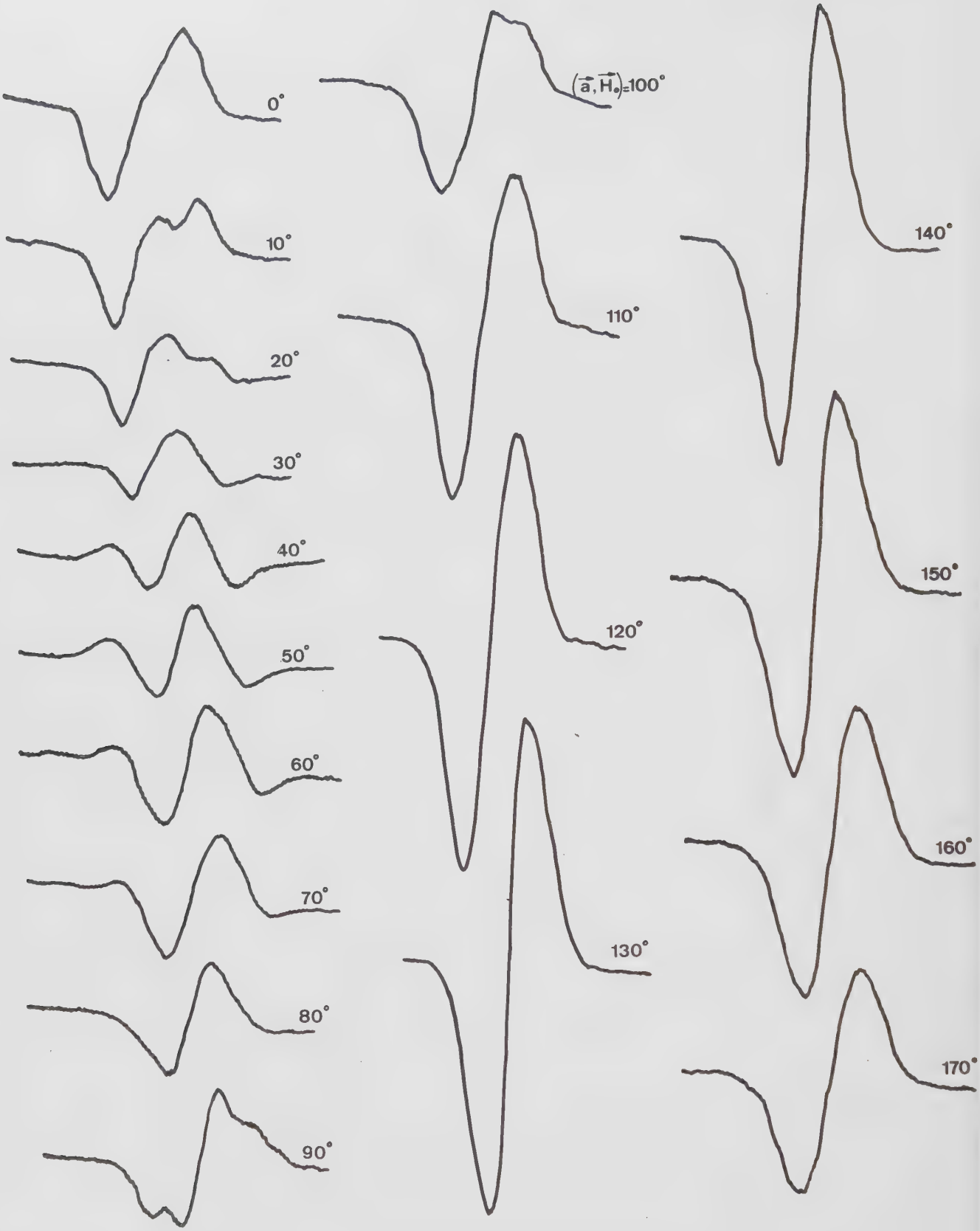


Figure 10a) : Signaux polarisés obtenus sur un monocristal de TANOL, pour différentes orientations du champ magnétique H_0 dans le plan cristallographique $(\vec{a}, \vec{c})$. La puissance de saturation est P_s = 13 W. Température de l'échantillon : T = 220 K.

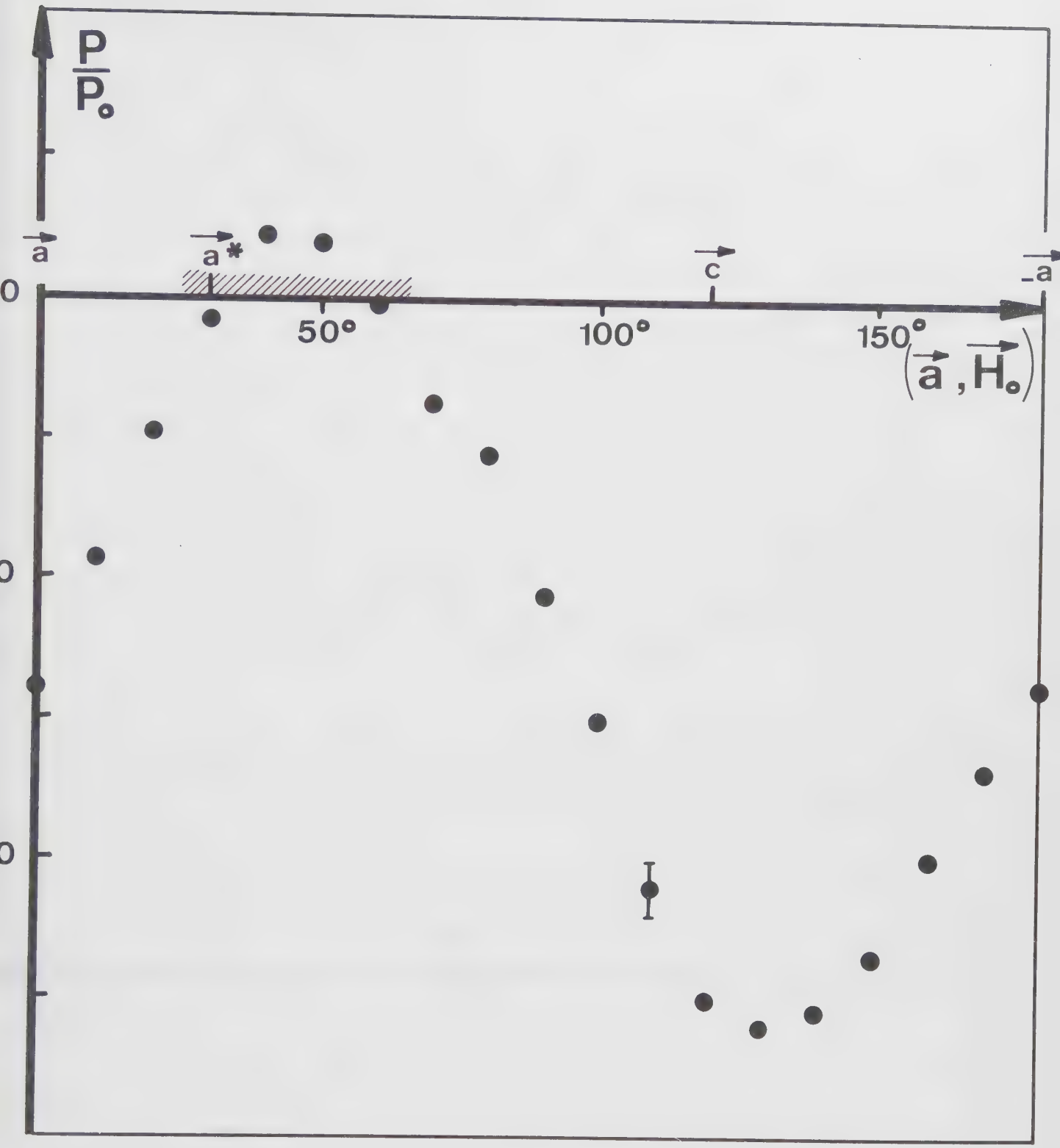
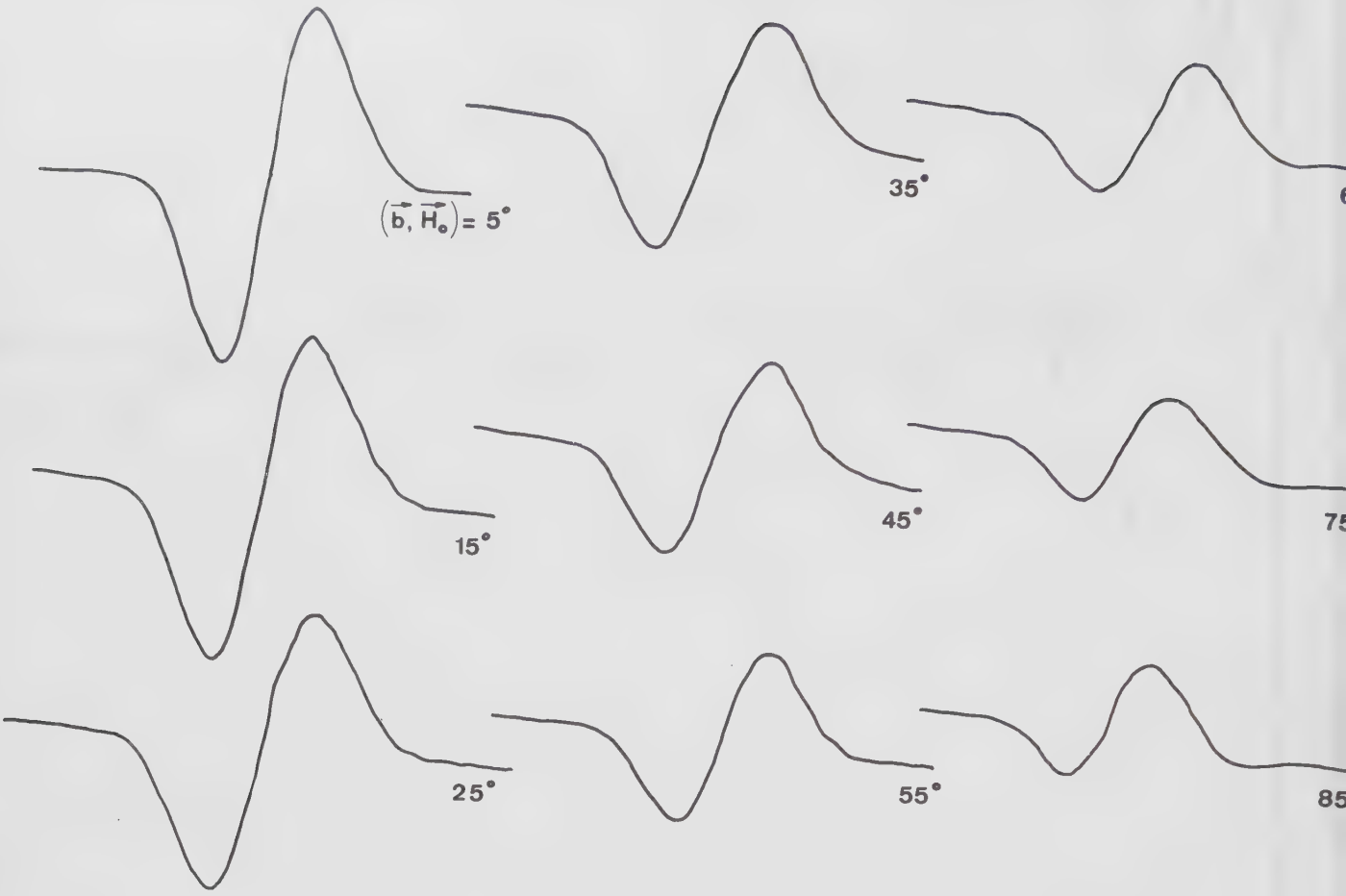


Figure 10b) : Augmentation de polarisation nucléaire. Le champ magnétique $\vec{H}_o$ balaie le plan cristallographique $(\vec{a}, \vec{c})$. Les valeurs $\frac{P^o}{P_o}$ ont été obtenues par double intégration des signaux enregistrés. La zone hachurée représente l'ensemble des orientations pour lesquelles le signal polarisé a une forme complexe.

a) Signaux polarisés.



b) Augmentation de polarisation. Les valeurs $\frac{P}{P_o}$ ont été obtenues par double intégration des signaux enregistrés.

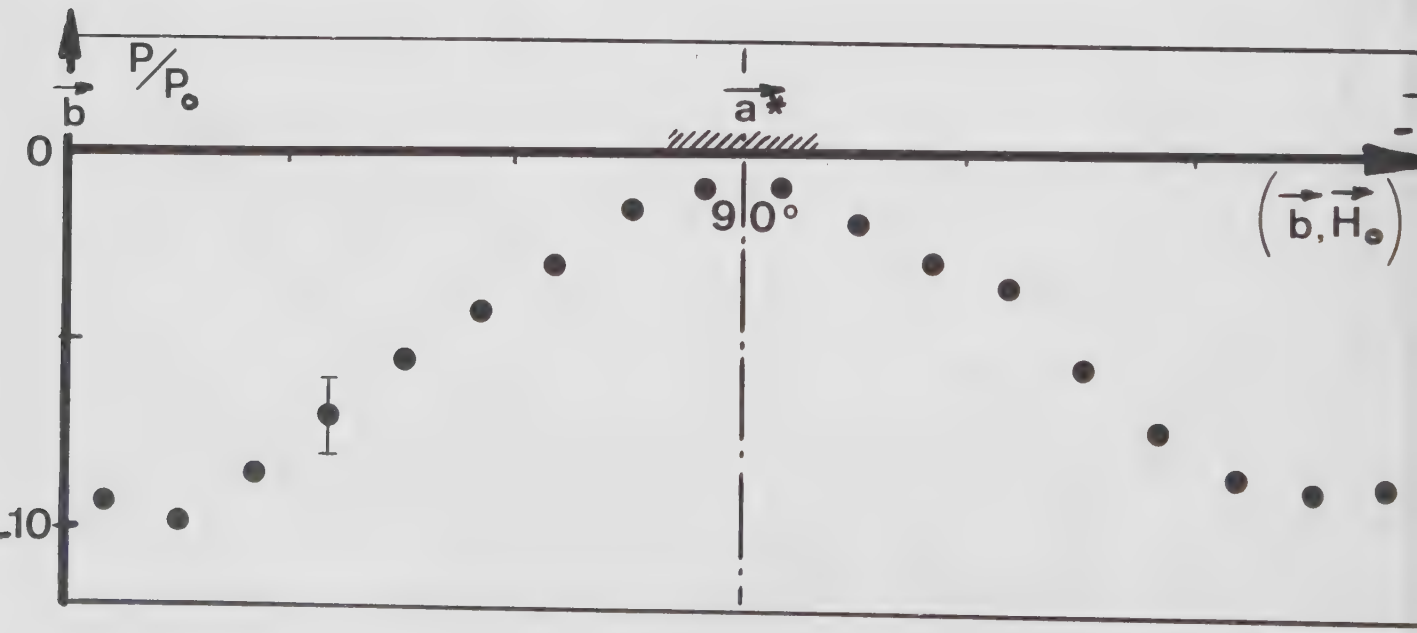


Figure 11 : Anisotropie de l'effet Overhauser dans le plan perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$.

L'augmentation de polarisation $\frac{P}{P_o}$ est représentée sur les figures 10b) et 11b). A cause de la forme complexe de certains signaux, il est nécessaire d'effectuer une double intégration pour obtenir la valeur de $\frac{P}{P_o}$, au lieu d'utiliser simplement les amplitudes crête à crête. L'augmentation de polarisation $\frac{P}{P_o}$ est voisine de zéro pour $\vec{H}_o // \vec{a}^*$ et atteint -25 et -10 pour $\vec{H}_o // \vec{c}$ et $\vec{H}_o // \vec{b}$ dans les conditions de l'expérience (puissance de saturation P_s = 13 W, température T_o = 220 K). Lorsqu'on augmente la puissance d'irradiation jusqu'à 13 W, la forme des signaux polarisés ne semble pas évoluer (en particulier pour $\vec{H}_o // \vec{a}^*$, où il est plus facile de caractériser cette forme, en comptant les extremums par exemple), mais leur amplitude ne cesse d'augmenter, ce qui indique que, avec 13 W, on est loin de saturer complètement la raie de RPE.

Les signaux nucléaires complexes observés sous saturation indiquent que des spins nucléaires ont des polarisations différentes au sein de la molécule de Tanol ; en particulier ces polarisations peuvent être de signes opposés. Dans le prochain chapitre est développé un modèle des systèmes de spins du Tanol, pour essayer d'expliquer quantitativement ce résultat.

IV - LE MODELE DES SYSTEMES DE SPINS DU TANOL

Les expériences d'effet Overhauser ont montré qu'il est possible de créer des situations où, dans une même molécule de Tanol, des protons ont des polarisations opposées. Pour décrire ce phénomène insolite, nous allons développer un modèle qui associe un réservoir thermique à chaque proton ou groupe de protons de la molécule. Nous montrerons dans quelles conditions il est légitime de définir ainsi une température de spin pour un proton, ou pour un groupement méthyle.

Les différents réservoirs nucléaires sont couplés aux réservoirs électroniques par les interactions hyperfines. Ce sont ces couplages qui permettent d'obtenir des polarisations nucléaires "dynamiques", par saturation de la raie de RPE. Rappelons qu'on obtient une température positive dans le cas d'un couplage principalement scalaire, et une température négative dans le cas d'un couplage à prédominance dipolaire.

Les réservoirs nucléaires sont également couplés entre eux par les interactions dipolaires entre spins nucléaires. Ces dernières, en provoquant des échanges d'énergie entre les spins nucléaires, ont tendance à faire diminuer tout écart entre les températures de spin. Les températures en régime stationnaire résultent donc d'un compromis entre les tendances individualistes de chaque proton et l'action uniformisante des interactions dipolaires nucléaires.

Nous allons maintenant établir le réseau des réservoirs thermiques de ce problème.

A - LE RESEAU DE RESERVOIRS THERMIQUES ASSOCIE AUX SYSTEMES DE SPINS DU TANOL.

La structure du réseau de réservoirs est déduite des caractéristiques de l'opérateur hamiltonien du système total.

1 - L'Hamiltonien Général.

L'hamiltonien qui décrit les systèmes de spins électroniques et nucléaires placés dans un champ magnétique statique $\vec{H}_o$ et soumis à un champ hyperfréquence perpendiculaire $H_1(t)$ s'écrit :

$$H = H_e + H_N + K + L \text{ , où}$$

- L est l'hamiltonien du réseau,

- H_e est l'hamiltonien électronique :

$$H_e = Z_e + F + D^{\emptyset} + R_e + V_1(t) \text{ ,}$$

où l'on introduit successivement :

. l'interaction Zeeman électronique $Z_e = \hbar\omega_e S^z$, où $\omega_e = -\gamma_e H_o$ est la pulsation de Larmor électronique ; le rapport gyromagnétique de l'électron, γ_e , est négatif, donc $\omega_e > 0$; S^z est la projection du spin total $\vec{S} = \sum_\lambda \vec{s}_\lambda$ sur l'axe Oz, parallèle à $\vec{H}_o$,

. la partie adiabatique des interactions spin-spin électroniques $F = D^\circ + E$, où

D° est la partie adiabatique des interactions dipolaires entre spins électroniques :

$$D^\circ = \sum_{\lambda<\lambda'} \frac{\hbar^2\gamma_e^2}{r_{\lambda\lambda'}^3}(1-3\cos^2\theta_{\lambda\lambda'})\left[s_\lambda^z s_{\lambda'}^z - \frac{1}{4}(s_\lambda^+ s_{\lambda'}^- + s_\lambda^- s_{\lambda'}^+)\right] \text{ ,}$$

où $\theta_{\lambda\lambda'}$ est l'angle polaire du vecteur $\vec{r}_{\lambda\lambda'}$ qui joint les sites des spins λ et λ' ,

E représente les interactions d'échange :

$$E = -2 \sum_{\lambda<\lambda'} J_{\lambda\lambda'}\, \vec{s}_\lambda \cdot \vec{s}_{\lambda'} \qquad (1) \text{ ,}$$

où $J_{\lambda\lambda'}$ est l'intégrale d'échange entre les spins λ et λ',

. la partie non adiabatique des interactions dipolaires électroniques $D^{\emptyset}$,

. le couplage des spins électroniques avec le réseau R_e,

. l'interaction des spins électroniques avec le champ de pompage hyperfréquence $V_1(t)$.

Le champ magnétique de pompage, d'amplitude H_1, se décompose en deux composantes tournant en sens contraires avec les vitesses angulaires $\pm \omega_e$. Une seule des deux composantes est efficace. On a :

$$V_1(t) = \frac{\hbar\omega_1}{2} (S^+ e^{-i\omega_e t} + S^- e^{i\omega_e t}) \text{ , où } \omega_1 = -\gamma_e H_1 \text{ et}$$

$$S^{\pm} = S^x \pm iS^y .$$

- H_N est l'hamiltonien nucléaire : $H_N = Z_N + D_N^{\circ} + D_N^{\emptyset} + R_N$, où l'on trouve successivement :

. l'interaction Zeeman nucléaire $Z_N = \hbar\omega_N I^z$, où $\omega_N = -\gamma_N H_o$ est la pulsation de Larmor nucléaire ; le rapport gyromagnétique du proton, γ_N, est positif, donc $\omega_N < 0$; I^z est la projection sur l'axe Oz du spin total $\vec{I} = \sum_{\mu} \vec{i}_{\mu}$, où la sommation sur l'indice μ concerne tous les spins nucléaires de l'échantillon,

. la partie adiabatique des interactions dipolaires entre spins nucléaires :

$$D_N^{\circ} = \sum_{\mu<\mu'} \frac{\hbar^2\gamma_N^2}{r_{\mu\mu'}^3}(1-3\cos^2\theta_{\mu\mu'}) \left[i_{\mu}^z i_{\mu'}^z - \frac{1}{4}(i_{\mu}^+ i_{\mu'}^- + i_{\mu}^- i_{\mu'}^+) \right] \qquad (2),$$

où $\theta_{\mu\mu'}$ est l'angle polaire du vecteur $\vec{r}_{\mu\mu'}$, qui joint les sites μ et μ',

. la partie non adiabatique des interactions dipolaires entre spins nucléaires $D_N^{\emptyset}$,

. le couplage des spins nucléaires avec le réseau R_N.

- K est l'hamiltonien d'interaction hyperfine :

$K = \sum_{\lambda\mu} \vec{s}_\lambda \, K^{\lambda\mu} \vec{i}_\mu$, où $K^{\lambda\mu}$ est le tenseur de couplage entre l'électron λ et le proton μ. On peut décomposer K en une somme d'interactions élémentaires K_m, qui se différencient par leurs règles de commutation avec les termes Zeeman Z_e et Z_N :

$K = K_o + K_1 + K_2 + K_3$, avec $K_3 = K_{3+} + K_{3-}$,

où chaque interaction élémentaire K_m est hermitique :

$K_m = k_m + k_m^\dagger$, avec :

$$
\begin{aligned}
k_o &= \sum_{\lambda\mu} k_o^{\lambda\mu} \, s_\lambda^z . i_\mu^z \\
k_1 &= \sum_{\lambda\mu} k_1^{\lambda\mu} \, s_\lambda^z . i_\mu^+ \\
k_2 &= \sum_{\lambda\mu} k_2^{\lambda\mu} \, s_\lambda^+ . i_\mu^z \qquad (3) \\
k_{3+} &= \sum_{\lambda\mu} k_{3+}^{\lambda\mu} \, s_\lambda^+ . i_\mu^+ \\
k_{3-} &= \sum_{\lambda\mu} k_{3-}^{\lambda\mu} \, s_\lambda^+ . i_\mu^- \, .
\end{aligned}
$$

Cette écriture permet de distinguer

les opérateurs orbitaux $k_\xi^{\lambda\mu}$ où $\xi = 0,1,2,3+,3-$

les opérateurs de spins électroniques s_λ^α $(\alpha,\beta = z,+,-)$

et les opérateurs de spins nucléaires i_μ^β .

Les opérateurs orbitaux sont donnés par les expressions suivantes :

$$k_o^{\lambda\mu} = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2 \gamma_e \gamma_N}{r_{\lambda\mu}^3} (1-3 \cos^2 \theta_{\lambda\mu}) + \frac{a^{\lambda\mu}}{2}$$

$$k_1^{\lambda\mu} = -\frac{3}{2} \frac{\hbar^2 \gamma_e \gamma_N}{r_{\lambda\mu}^3} \sin \theta_{\lambda\mu} \cos \theta_{\lambda\mu} e^{-i\phi_{\lambda\mu}} = k_2^{\lambda\mu}$$

$$k_{3+}^{\lambda\mu} = -\frac{3}{4} \frac{\hbar^2 \gamma_e \gamma_N}{r_{\lambda\mu}^3} \sin^2 \theta_{\lambda\mu} e^{-2i\phi_{\lambda\mu}}$$

$$k_{3-}^{\lambda\mu} = -\frac{1}{4} \frac{\hbar^2 \gamma_e \gamma_N}{r_{\lambda\mu}^3} (1-3 \cos^2 \theta_{\lambda\mu}) + \frac{a^{\lambda\mu}}{2}$$, où $\theta_{\lambda\mu}$ et $\phi_{\lambda\mu}$ sont les angles polaires du vecteur $\vec{r}_{\lambda\mu}$ qui joint l'électron λ au proton μ, et où $a^{\lambda\mu}$ est la "constante de couplage scalaire" (c'est la trace du tenseur $K^{\lambda\mu}$).

2 - Les différents réservoirs thermiques.

Nous utilisons un formalisme qui consiste à associer des réservoirs thermiques aux termes principaux de l'hamiltonien général. Ceci peut être justifié (9) dans l'approximation des hautes températures si les termes de l'hamiltonien satisfont aux conditions suivantes :

(C_o) L'opérateur densité de chaque terme R s'écrit à chaque instant

$$\rho_R = \frac{e^{-\alpha_R(t)R}}{Tr\{e^{-\alpha_R(t)R}\}} .$$

$\alpha_R(t)$ est un coefficient appelé "paramètre de température", qui est relié à la température T_R du réservoir thermique R par $\alpha_R = \frac{1}{kT_R}$.

En d'autres termes, on suppose pour chaque réservoir, l'existence d'un mécanisme qui compense, en un temps t_2 très court par rapport au temps d'évolution, tout écart à la distribution de Boltzman des populations sur les différents niveaux d'énergie de R.

(C_1) Tous les termes principaux de l'hamiltonien général commutent entre eux : $\forall$ R,S $[R,S] = 0$.

(C_2) $\forall$ R,S $\quad Tr\{R\} = 0$ et $Tr\{RS\} = 0$.

L'approximation des hautes températures est justifiée, soit :

(C_3) $\forall$ R,S $\quad \alpha_S \frac{Tr\{R^2 S\}}{Tr\{R^2\}} << 1$.

L'ensemble des termes de réservoirs constitue l'hamiltonien principal H_o. Les termes de l'hamiltonien H qui ne remplissent pas les conditions (C_i) sont considérés comme des perturbations qui agissent sur l'hamiltonien principal H_o. Ces termes couplent les réservoirs thermiques avec lesquels ils ne commutent pas, et font évoluer leurs températures. Il est possible d'effectuer un calcul de perturbation pour prévoir l'évolution de l'opérateur densité d'un tel système. Dans le cas d'un système de N réservoirs, les paramètres de température α_R obéissent au système d'équations différentielles suivant :

$$\begin{cases} \frac{d\alpha_1}{dt} = - \sum_{s \neq 1} W_{1S} (\alpha_1 - \alpha_S) \\ --- \\ \frac{d\alpha_R}{dt} = - \sum_{s \neq R} W_{RS} (\alpha_R - \alpha_S) \\ --- \\ \frac{d\alpha_N}{dt} = - \sum_{s \neq N} W_{NS} (\alpha_N - \alpha_S) \quad . \end{cases} \tag{4}$$

Les quantités W_{RS} sont des constantes d'évolution entre deux réservoirs thermiques R et S. Si le système de réservoirs évolue sous l'action de la perturbation $X = Y + Y^{\dagger}$, les constantes W_{RS}^X sont données par l'expression suivante :

$$W_{RS}^{X} = - \frac{1}{\hbar^2 Tr\{R^2\}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \; Tr \{ e^{i\frac{H_o}{\hbar}t} [R,Y] \, e^{-i\frac{H_o}{\hbar}t} [Y^{\dagger},S] \} \quad (5).$$

La constante W_{RS}^{X} est différente de zéro si Y ne commute ni avec R, ni avec S. C'est l'importance de ces règles de commutation qui motive la décomposition des interactions hyperfines en interactions élémentaires que nous avons indiquée plus haut (formule 3). Nous reviendrons sur ce point après avoir étudié l'évolution des systèmes de spins électroniques.

2.1 - Les Réservoirs électroniques.

Comme l'énergie $\langle H_N \rangle$ est très faible par rapport à $\langle H_e \rangle$, on peut négliger l'influence des spins nucléaires sur l'état thermodynamique des spins électroniques. Dans un premier temps, nous ignorons H_N et nous examinons le réseau de réservoirs thermiques associés aux spins électroniques, représenté sur la figure 12.

. L est le réservoir thermique associé au réseau. Son paramètre de température est $\sigma_o = \frac{1}{kT_o}$.

. Z_e est le réservoir thermique associé à l'interaction Zeeman électronique. Son paramètre de température est α_e.

. F est le réservoir thermique associé aux interactions spin-spin électroniques. Dans les conditions de l'effet Overhauser, le paramètre de température correspondant, β_e, est toujours égal à σ_o parce que le couplage entre le réservoir F et le réseau L, représenté par le terme R_e, est très efficace. En effet, les intégrales d'échange $J_{\lambda\lambda'}$, (1) varient fortement avec la distance entre les électrons ; les mouvements d'orientation des spins sont donc fortement couplés aux phonons.

. $D^{\emptyset}$, la partie non adiabatique des interactions spin-spin électroniques, est une perturbation qui couple Z_e et F.

. R_e ne couple pas Z_e et F entre eux (ce couplage est inefficace (9)), mais couple les réservoirs Z_e et F au réseau L. Lorsqu'il n'y a pas de champ de pompage hyperfréquence, l'équi-

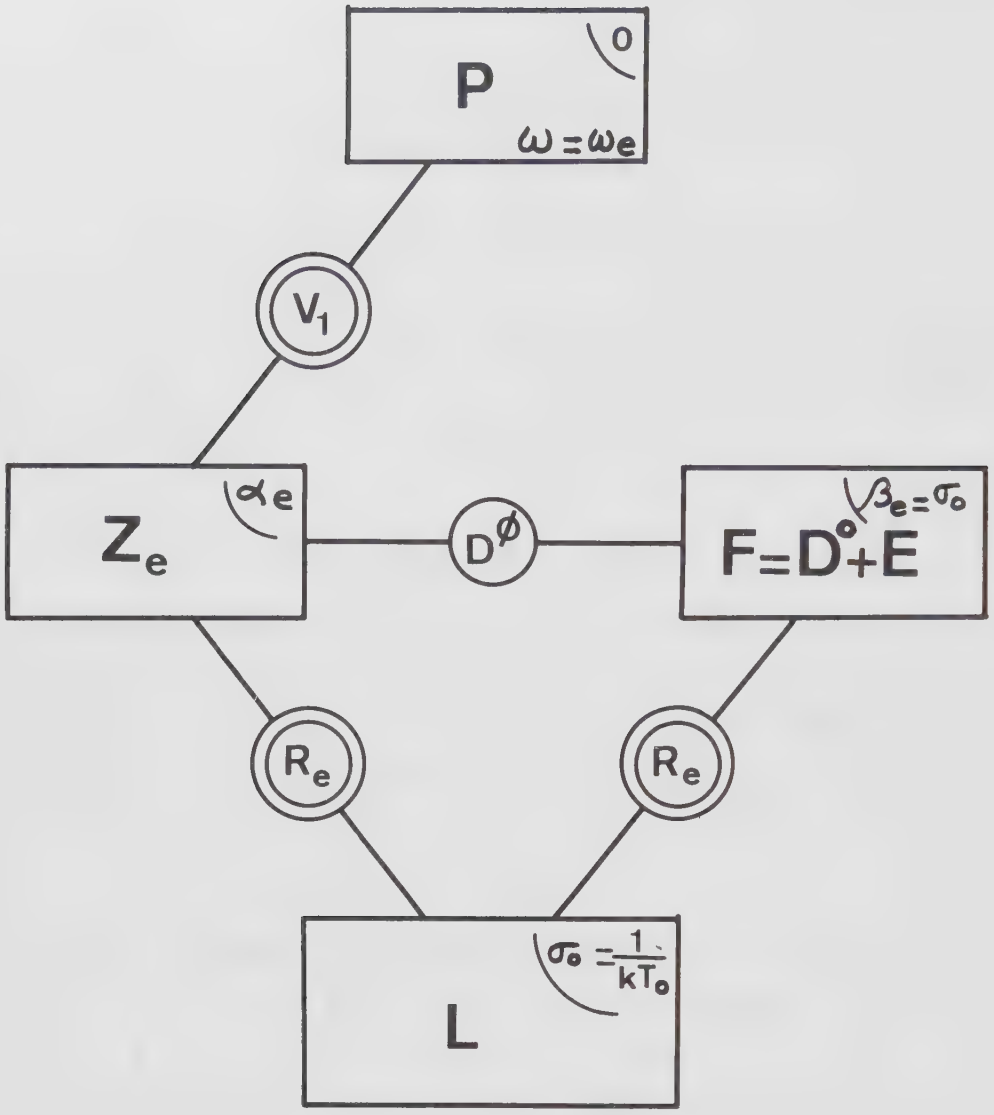


Figure 12 : Le réseau de réservoirs thermiques associé aux spins électroniques.

libre thermique des spins électroniques est caractérisé par $\alpha_e = \beta_e = \sigma_o$.

. $V_1(t)$, l'interaction des spins électroniques avec le champ de pompage, dépend explicitement du temps. Le formalisme du réseau de réservoirs permet de remplacer ce terme par une interaction V_1 indépendante du temps, qui couple les spins électroniques à un réservoir de photons P. Le spectre de V_1 dans P est monochromatique ; il est constitué d'une composante discrète à la pulsation ω_e. Le paramètre de température du réservoir P est nul (la température des photons est infinie).

L'interaction V_1 a pour effet de coupler le réservoir Z_e au réservoir de photons P. Lorsqu'on applique le champ hyperfréquence H_1, le paramètre de température α_e, dont la valeur initiale est σ_o, se rapproche de 0 (valeur correspondant à une saturation absolue). On montre que $\frac{\alpha_e}{\sigma_o} = \frac{1}{1+\gamma_e^2 H_1^2 T_{1e} T_{2e}}$ (6), où T_{1e} et T_{2e} sont respectivement les temps de relaxation électronique spin-réseau et spin-spin.

2.2 - Les réservoirs nucléaires.

L'hamiltonien nucléaire H_N possède deux termes auxquels on peut associer des réservoirs thermiques : l'interaction Zeeman Z_N et la partie adiabatique des interactions dipolaires D_N°.

— Le terme Z_N peut être décomposé en interactions Z_{NI}, où l'indice I caractérise un "groupe" de protons. Nous formons chaque "groupe" de protons en rassemblant tous les protons de l'échantillon d'un type donné :

par exemple, le"groupe" Z_{N1} des protons de toutes les liaisons hydrogène du cristal ; ce "groupe" contient 1 proton par molécule : $H(O_1)$;

ou encore, le groupe de tous les protons H(4-1), H(4-2),H(4-3) appartenant aux méthyles axiaux C(4) de l'échantillon ; ce "groupe" rassemble davantage de protons : 3 par molécule.

L'interaction Zeeman s'écrit alors $Z_N = \sum_I Z_{NI}$, avec $Z_{NI} = \hbar\omega_N \sum_p i^z_{I,p}$, où la sommation sur l'indice p s'étend sur toutes les molécules du cristal. Comme l'environnement physique est le même dans toutes les molécules pour un type de proton donné, on peut définir un opérateur densité de groupe, $\rho_{Z_{NI}}$.

La forme complexe du signal nucléaire polarisé suggère d'associer un réservoir Zeeman et un paramètre de température α_{NI} à chaque "groupe" Z_{NI}. Un problème théorique se pose : cette utilisation du concept de réservoir est-elle légitime ? En effet, considérons par exemple le "groupe" Z_{N1} des protons de toutes les liaisons hydrogène de l'échantillon. Dans ce cas, il n'existe pas de mécanisme capable de compenser un écart à la distribution de Boltzman des populations Zeeman, en un temps t_2 très court devant le temps d'évolution (condition C_o pour définir un réservoir thermique). Les interactions dipolaires du spin du proton $H(O_1)$ avec les spins nucléaires environnants ne constituent pas un tel mécanisme, car le temps t_2 qui en résulte n'est pas très court devant le temps d'évolution du "groupe" Z_{N1}.

Cependant, l'opérateur densité $\rho_{Z_{N1}}$ associé au "groupe" Z_{N1} suit une loi de Boltzman, et la condition C_o est remplie à cause de l'équidistance des niveaux Zeeman (le spin est $I = \frac{1}{2}$). En effet, dans ce problème, les transitions sont de type "magnétique" ; on modifie les populations Zeeman, tout en conservant une distribution du type

$$\rho_{Z_{N1}} \div e^{-\alpha_{N1}(t)\, Z_{N1}} \qquad (13).$$

L'application des autres conditions C_i ne pose pas de problème.

Comme la molécule de Tanol contient 18 protons inéquivalents, on est enclin, a priori, à associer un réservoir Zeeman Z_{NI} à chacun d'eux. Cependant, il faut tenir compte des considérations suivantes :

. les protons des groupements méthyles sont en rotation aux températures usuelles. Ce phénomène se manifeste par un retrécissement de la raie de RMN vers 140 K (14), et un minimum du temps de relaxation dipolaire T_{1D} vers 100 K (15). Ces deux mesures montrent que le temps de corrélation $\tau(T)$ du mouvement est voisin du temps de relaxation spin-spin T_2 vers 100 ou 140 K. Comme la rotation des méthyles est un processus thermiquement activé, on peut en déduire que $\tau << T_2$ dans la gamme de température 200-300 K. Dans ces conditions, chaque proton effectue un grand nombre de passages sur les 3 sites avant que son spin ne se retourne. En moyenne, les 3 protons d'un groupement méthyle voient le même environnement. Leurs populations Zeeman sont identiques ; ils ont donc le même paramètre de température. Nous associons un réservoir Zeeman à chaque groupement méthyle. 12 protons par molécule sont ainsi regroupés en 4 réservoirs Zeeman.

Restent 6 protons isolés qui portent le nombre de réservoirs nucléaires Z_{NI} à 10, dans le cas le plus général.

. lorsque le champ magnétique statique $\vec{H}_o$ est dans le plan miroir $(\vec{a},\vec{c})$, deux protons symétriques par rapport à ce plan sont physiquement équivalents. Leurs populations Zeeman et leurs paramètres de température sont identiques. Lorsque nous écrirons le système d'évolution des paramètres de température α_{NI} à partir de la formule 4, nous remplacerons deux paramètres de température identiques par un seul, de "poids" double. Formellement cela revient à ne considérer que 6 réservoirs Z_{NI} :

Z_{N1} associé au proton de la liaison hydrogène $H(O_1)$,
Z_{N2} au proton du carbone 1 $H(1)$,
Z_{N3} aux 2 protons méthylènes $H(2\text{-}1)$,
Z_{N4} aux 2 protons méthylènes $H(2\text{-}2)$,
Z_{N5} aux 6 protons des méthyles axiaux , et
Z_{N6} aux 6 protons des méthyles équatoriaux.

Dans le cas général, nous évaluons les constantes d'évolution W pour des réservoirs contenant chacun 1 proton fixe, ou 1 groupement méthyle. Lorsque le champ magnétique est dans le plan de symétrie, le nombre de constantes W à calculer est réduit.

—— La partie adiabatique des interactions dipolaires D°_{N}, donnée par la formule 2, contient deux types de termes :

. $i^{z}_{\mu} i^{z}_{\mu'}$; ces opérateurs, qui commutent avec tous les termes Zeeman Z_{NI}, satisfont aux conditions C_i. Il est donc possible de leur associer un réservoir thermique : le réservoir dipolaire nucléaire D_{RN}. Notons que ces termes contribuent à la largeur de raie nucléaire.

Comme nous opérons dans les conditions de résonance en champ élevé, $\langle D_{RN} \rangle$ est très faible par rapport aux $\langle Z_{NI} \rangle$, et nous faisons l'approximation suivante :

la présence du réservoir dipolaire nucléaire D_{RN} influence très peu l'évolution des réservoirs Zeeman Z_{NI} ; nous négligeons de faire intervenir D_{RN} dans l'opérateur densité.

. $(i^{+}_{\mu} i^{-}_{\mu'} + i^{-}_{\mu} i^{+}_{\mu'})$. Il faut distinguer deux cas :

i) les protons μ et μ' appartiennent au même réservoir Zeeman Z_{NI} (ce sont les protons d'un groupement méthyle). Alors, ces termes de "flip-flop" commutent avec tous les Z_{NI} (condition C_1). Nous les regroupons avec les termes $i^{z}_{\mu} i^{z}_{\mu'}$, dans le réservoir nucléaire D_{RN}. Notons qu'ils contribuent également à la largeur de raie nucléaire. De plus, comme les protons d'un méthyle sont très proches les uns des autres, ces termes sont importants et tendent à compenser tout écart à la distribution de Boltzman des niveaux d'énergie du "groupe" Z_{NI} (condition C_o).

ii) les protons μ et μ' appartiennent à des réservoirs Zeeman distincts Z_{NI} et Z_{NJ}. Alors l'opérateur $(i^{+}_{\mu} i^{-}_{\mu'} + i^{-}_{\mu} i^{+}_{\mu'})$ ne commute ni avec Z_{NI}, ni avec Z_{NJ}. Il apparait un couplage entre les réservoirs Z_{NI} et Z_{NJ}, représenté par $D_{N_{IJ}}$ sur la figure 13; il

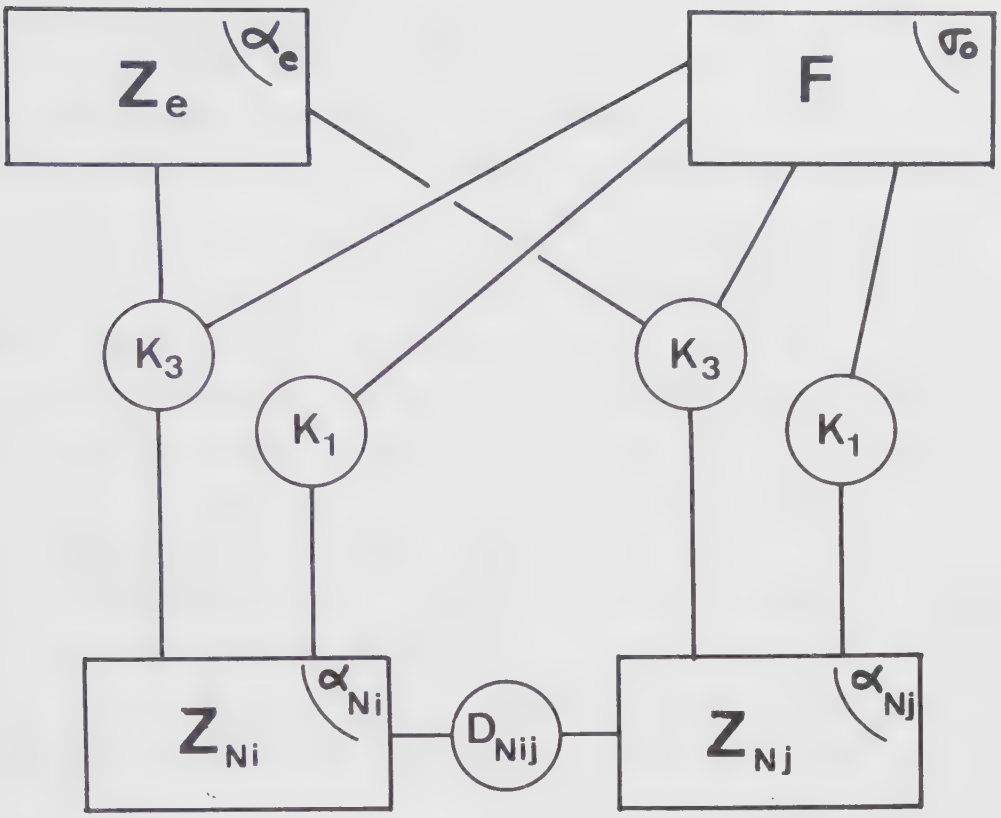


Figure 13 : Le réseau de réservoirs thermiques décrivant les spins nucléaires couplés aux spins électroniques. Pour des raisons de simplicité, on n'a représenté que deux réservoirs Zeeman nucléaires.

s'agit donc de termes de cross-relaxation nucléaire. Cet effe est analysé plus en détail dans le paragraphe 3.2.

Le rôle des termes de l'hamiltonien nucléaire H_N autres que Z_N et D_N° est négligeable :

- la partie non adiabatique des interactions dipolaires $D_N^{\emptyset}$, n'a pas d'effet en champ élevé ;

- le couplage des spins nucléaires avec le réseau, R_N, provoque une relaxation négligeable devant la relaxation due aux interactions hyperfines. Ceci ressort clairement de la comparaison des temps de relaxation nucléaire

du Tanol : $T_{1N} \simeq 700$ µs à l'ambiante,

et de l'amine du Tanol : $T_{1N} \sim 1$ s à l'ambiante ;

Les deux mesures ont été effectuées à 54 MHz (15). Dans l'amine, il n'y a pas de radical libre et la relaxation nucléaire observée est due au couplage direct des noyaux avec le réseau.

3 - Evolution des réservoirs Zeeman nucléaires.

Avant d'aborder les cross-relaxations provoquées par les interactions entre spins nucléaires, nous étudions la relaxation nucléaire due aux interactions hyperfines.

3.1 - Les interactions hyperfines couplent les réservoirs nucléaires aux réservoirs électroniques.

L'hamiltonien d'interaction hyperfine, K, est traité comme une perturbation. Les couplages qui en résultent sont représentés sur la figure 13. Ils sont obtenus en utilisant la décomposition de K donnée par la formule 3, et en appliquant les règles de commutation (5) :

Seuls K_1 et K_3, qui contiennent les opérateurs i_μ^+ et i_μ^-, provoquent l'évolution des réservoirs nucléaires.

— K_1, qui contient les opérateurs s_λ^z, commute avec Z_e mais pas avec F. Cette interaction élémentaire donne lieu à des couplages binaires entre les réservoirs Z_{NI} et le réservoir de mouvement électronique F. Les constantes d'évolution correspondantes, $W_{Z_{NI}F}^{K_1}$, sont calculées en appliquant la formule 5 :

$$W_{Z_{NI}F}^{K_1} = -\frac{1}{\hbar^2 Tr\{Z_{NI}^2\}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\ Tr\left\{ e^{i\frac{H_o}{\hbar}t}\left[Z_{NI}, k_1\right] e^{-i\frac{H_o}{\hbar}t}\left[k_1^\dagger, F\right]\right\} \quad (7).$$

On obtient finalement :

$$W_{Z_{NI}F}^{K_1} = 2\pi\ \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\lambda'} \sum_{\mu \in Z_{NI}} \frac{Tr\{k_1^{\lambda\mu} k_1^{\lambda'\mu\dagger}\}}{\hbar^2 N_I Tr\{1\}}\ \Phi_{\lambda\lambda'}^{zz}(\omega_N) \quad (8),$$

où N_I est le nombre de protons rassemblés dans le réservoir Z_{NI} ;
$N_I = 1$ ou 3 ;

$\Phi_{\lambda\lambda'}^{zz}(\omega)$ est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de la composante longitudinale des spins électroniques $\vec{s}_\lambda$ et $\vec{s}_{\lambda'}$:

$$G_{\lambda\lambda'}^{zz}(t) = \frac{Tr\{e^{i\frac{F}{\hbar}t}\ s_\lambda^z\ e^{-i\frac{F}{\hbar}t}\ s_{\lambda'}^z\}}{Tr\{s_\lambda^{z2}\}} \quad (9) ;$$

dans le cas où $\lambda = \lambda'$, $G_{\lambda\lambda}^{zz}(t)$ est une fonction d'autocorrélation, et si $\lambda \neq \lambda'$, $G_{\lambda\lambda'}^{zz}(t)$ est une fonction de cross-corrélation. Les caractéristiques de ces fonctions sont détaillées dans la partie B de ce chapitre.

— K_3, qui contient les opérateurs s_λ^+ et s_λ^-, ne commute ni avec Z_e, ni avec F. Cette interaction donne des couplages ternaires (à 3 réservoirs) entre les réservoirs Z_{NI}, Z_e et F (voir la figure 13). Les constantes d'évolution correspondantes, calculées comme précédemment à partir de (5), sont données par :

$$W_{Z_{NI}Z_e}^{K_3} = W_{Z_{NI}Z_e}^{K_{3+}} + W_{Z_{NI}Z_e}^{K_{3-}}, \text{ avec } W_{Z_{NI}Z_e}^{K_{3\pm}} = \mp \frac{\omega_e}{\omega_N} \frac{W_I^{K_{3\pm}}}{Tr\{I_z^2\}},$$

$$W^{K_3}_{Z_{NI}F} = W^{K_{3+}}_{Z_{NI}F} + W^{K_{3-}}_{Z_{NI}F} \quad , \quad \text{avec} \quad W^{K_{3\pm}}_{Z_{NI}F} = \pm \frac{\omega_e \pm \omega_N}{\omega_N} \frac{W_I^{K_{3\pm}}}{Tr\{I_I^{z2}\}} \quad , \quad \text{où}$$

$$\frac{W_I^{K_{3\pm}}}{Tr\{I_I^{z2}\}} = 2\pi \sum_{\lambda,\lambda'} \sum_{\mu \in Z_{NI}} \frac{Tr\{k_{3\pm}^{\lambda\mu} \, k_{3\pm}^{\lambda'\mu\dagger}\}}{\hbar^2 N_I Tr\{1\}} \Phi^{+-}_{\lambda\lambda'}(\omega_e \pm \omega_N) \qquad (10).$$

$\Phi^{+-}_{\lambda\lambda'}(\omega)$ est la transformée de Fourier de

$$G^{+-}_{\lambda\lambda'}(t) = \frac{Tr\{e^{i\frac{F}{\hbar}t} s^+_\lambda \, e^{-i\frac{F}{\hbar}t} s^-_{\lambda'}\}}{Tr\{s^+_\lambda \, s^-_\lambda\}} \qquad (11).$$

Les traces des formules (8) et (10) se calculent dans l'espace des états orbitaux électroniques et nucléaires. Nous utilisons un modèle (6) dans lequel l'électron λ est localisé en 4 points $\vec{r}_{\lambda i}$ (i = 1 à 4), avec les densités d_i qui sont données dans la figure 4 du chapitre II (on a $\sum_{i=1}^{4} d_i = 1$).

A titre d'exemple, on obtient pour le couplage K_{3-} les constantes d'évolution suivantes :

$$\frac{W_I^{K_{3-}}}{Tr\{I_I^{z2}\}} = \frac{2\pi}{\hbar^2 N_I} \sum_{\mu \in Z_{NI}} \left\{ \sum_\lambda \left| -\sum_{i=1}^{4} d_i \frac{\hbar^2 \gamma_e \gamma_N}{4 r^3_{\lambda\mu}} (1-3\cos^2\theta_{\lambda i\mu}) + \frac{a^{\lambda\mu}}{2} \right|^2 \Phi^{+-}_{\lambda\lambda}(\omega_e - \omega_N) \right.$$

$$+ \sum_{\lambda \neq \lambda'} \left[\frac{a^{\lambda\mu}}{2} - \sum_{i=1}^{4} d_i \frac{\hbar^2 \gamma_e \gamma_N}{4 r^3_{\lambda i\mu}} (1-3\cos^2\theta_{\lambda i\mu}) \right]$$

$$\left. \left[\frac{a^{\lambda'\mu}}{2} - \sum_{j=1}^{4} d_j \frac{\hbar^2 \gamma_e \gamma_N}{4 r^3_{\lambda' j\mu}} (1-3\cos^2\theta_{\lambda' j\mu}) \right]^* \Phi^{+-}_{\lambda\lambda'}(\omega_e - \omega_N) \right\} \qquad (12$$

On distingue les termes d'auto-corrélation en $\Phi_{\lambda\lambda}$, et les termes de cross-corrélation en $\Phi_{\lambda\lambda'}$, avec $\lambda \neq \lambda'$.

La probabilité de relaxation nucléaire de chaque "groupe" Z_{NI} est déduite des constantes d'évolution précédentes :

$$\frac{1}{T_{1_{NI}}} = W^{K_1}_{Z_{NI}F} + W^{K_3}_{Z_{NI}F} + W^{K_3}_{Z_{NI}Z_e} \qquad (13).$$

3.2 - Les cross-relaxations nucléaires.

Nous avons vu qu'elles sont dues aux termes $(i^+_\mu i^-_{\mu'} + i^-_\mu i^+_{\mu'})$, où les protons μ et μ' appartiennent à des réservoirs différents Z_{NI} et Z_{NJ}. Nous regroupons ces termes dans l'hamiltonien de couplage $D_{N_{IJ}}$:

$$D_{N_{IJ}} = \sum_{\mu \in Z_{NI}} \sum_{\mu' \in Z_{NJ}} d_{\mu\mu'} (i^+_\mu i^-_{\mu'} + i^-_\mu i^+_{\mu'}) \qquad (14),$$

où l'opérateur orbital $d_{\mu\mu'}$ est donné par

$$d_{\mu\mu'} = -\frac{1}{4} \frac{\hbar^2 \gamma^2}{r^3_{\mu\mu'}} N (1-3\cos^2\theta_{\mu\mu'}) .$$

Le terme $D_{N_{IJ}}$ provoque une cross-relaxation entre les réservoirs Z_{NI} et Z_{NJ}, et tend à égaliser leurs paramètres de température α_{NI} et α_{NJ}. La constante d'évolution correspondante, $W_{Z_{NI}Z_{NJ}}$, est calculée à partir de la formule 5 et vaut :

$$W_{Z_{NI}Z_{NJ}} = 2\pi \sum_{\mu\nu \in Z_{NI}} \sum_{\mu'\nu' \in Z_{NJ}} \frac{Tr\{d_{\mu\mu'} d_{\nu\nu'}, \dagger\}}{\hbar^2 N_I \, Tr\{1\}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \; \phi^{+-}_{\mu\nu}(\omega) \; \phi^{+-*}_{\mu'\nu'}(\omega) \qquad (15),$$

où $\phi^{+-}_{\mu\nu}(\omega)$ est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de la composante transverse des spins nucléaires $\vec{i}_\mu$ et $\vec{i}_\nu$:

$$g^{+-}_{\mu\nu}(t) = \frac{Tr\{e^{i\frac{D_{RN}}{\hbar}t} \; i^{+}_{\mu} \; e^{-i\frac{D_{RN}}{\hbar}t} \; i^{-}_{\nu}\}}{Tr\{i^{+}_{\mu} \; i^{-}_{\mu}\}} \qquad (16)$$

Si l'un au moins des réservoirs Z_{NI} et Z_{NJ} correspond à un groupement méthyle en rotation, l'évaluation de $W_{Z_{NI}Z_{NJ}}$ est relativement complexe. Nous traiterons ce cas dans le paragraphe 4. Lorsque Z_{N_I} et Z_{N_J} contiennent chacun un proton fixe, μ et μ' respectivement, la constante d'évolution $W_{Z_{NI}Z_{NJ}}$ devient :

$$W_{Z_{NI}Z_{NJ}} = 2\pi \frac{Tr\{|d_{\mu\mu'}|^2\}}{\hbar^2 Tr\{1\}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \; \phi^{+-}_{\mu\mu}(\omega) \; \phi^{+-\,*}_{\mu'\mu'}(\omega) \qquad (17)$$

L'obstacle majeur dans l'utilisation de ces formules est le fait que nous ne connaissons pas les densités spectrales d'autocorrélation nucléaire $\phi^{+-}_{\mu\mu}(\omega)$. En l'absence d'informations sur leur forme, nous faisons les deux approximations suivantes :

- nous assimilons arbitrairement les densités spectrales $\phi^{+-}_{\mu\mu}(\omega)$ à des gaussiennes :

$$\phi^{+-}_{\mu\mu}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma_{\mu}} e^{-\frac{\omega^2}{2\sigma^2_{\mu}}} \qquad (18)$$

- pour un proton fixe, le second moment σ^2_{μ} de cette gaussienne est supposé indépendant de l'orientation du champ magnétique $\vec{H}_o$, et indépendant du type de proton : $\sigma^2_{\mu} = \sigma^2_f$. Comme chaque proton fixe est en interaction dipolaire avec un grand nombre de voisins, on peut en effet penser que l'anisotropie de sa fonction d'auto-corrélation doit être modérée.

4 - La rotation des méthyles.

A température ambiante, les groupements méthyles du Tanol sont en rotation. L'analyse de la structure cristallographique par rayons X, effectuée à 300 K, montre cependant l'existence de 3 sites bien définis pour chaque méthyle. Ceci indique que le mouvement n'est pas une rotation continue, mais plutôt une succession de "sauts" très brefs d'une position à une autre ; un méthyle effectue une rotation de $\frac{2\pi}{3}$ autour de son axe en un temps très court par rapport au temps moyen τ entre deux sauts. Le temps de saut τ est une fonction de la température : $\tau = \tau(T)$. Des mesures du temps de relaxation dipolaire T_{1D} dans le Tanol, et du temps de relaxation spin-réseau T_{1N} dans l'amine du Tanol (15) permettent d'en connaître l'ordre de grandeur :

- un minimum de T_{1D} vers 100 K indique que $\tau(T = 100\ K) \simeq T_2 \simeq 10^{-5}$s ;
- dans l'amine du Tanol, un minimum de T_{1N} vers 180 K montre que $\tau(T = 180\ K) \simeq \frac{1}{\omega_N}$. La mesure a été effectuée à 54 MHz, ce qui donne $\tau(T = 180\ K) \simeq 3.10^{-9}$s.

En admettant que τ suit une loi d'activation du type $\tau = \tau_o\, e^{\frac{E_a}{kT}}$, on obtient une énergie d'activation $\frac{E_a}{k} \simeq 1800$ K, ce qui donne $E_a \simeq 3{,}6$ kcal/mole, valeur très raisonnable. On peut alors prévoir que

$$\tau(200\ K) \simeq 10^{-9}\text{s}$$
$$\tau(250\ K) \simeq 2\ 10^{-10}\text{s} \qquad (19)$$
$$\text{et } \tau(300\ K) \simeq 5\ 10^{-11}\text{s}.$$

Nous avons vu dans le paragraphe 2.2 une première conséquence de la rotation des méthyles : comme $\tau << T_2$, les 3 protons d'un groupement méthyle ont la même température Zeeman.

Au niveau microscopique, on peut se demander quelles modifications la rotation des méthyles apporte au comportement des spins nucléaires. Ces modifications éventuelles doivent se manifester lorsqu'on calcule les constantes de relaxation vers les électrons et les constantes de cross-relaxation nucléaire.

Le mouvement de rotation des méthyles est inclus dans le terme de réseau L de l'hamiltonien principal H_o. Il intervient donc explicitement lorsqu'on calcule une constante d'évolution à l'aide de la formule 5.

4.1 - La rotation des méthyles et la relaxation nucléaire vers les électrons.

Prenons l'exemple du calcul de $W^{K_1}_{Z_{NI}F}$ d'après la formule (7), lorsque le réservoir Zeeman Z_{NI} contient un méthyle. En appliquant la relation $[Z_{NI}, k_1] = \hbar\omega_N k_1$, on obtient (9) :

$$W^{K_1}_{Z_{NI}F} = -\frac{\hbar\omega_N}{\hbar^2 \mathrm{Tr}\{Z_{NI}^2\}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\ \mathrm{Tr}\{e^{i\frac{L+F+\overline{D_{RN}}}{\hbar}t}\ k_1\ e^{-i\frac{L+F+\overline{D_{RN}}}{\hbar}t}\ [k_1^\dagger, F]\} e^{i\omega_N t}$$

Notons que la rotation des méthyles nous oblige à redéfinir le réservoir dipolaire nucléaire, que nous noterons $\overline{D_{RN}}$, pour remplir la condition (C_1) : $\left[\overline{D_{RN}}, L\right] = 0$. $\overline{D_{RN}}$ est le réservoir associé à la partie moyenne des interactions dipolaires entre spins nucléaires, lorsque les méthyles tournent ; cette moyenne s'effectue sur les opérateurs orbitaux $d_{\mu\mu}$, (14), pour les 3 positions de chaque méthyle.

Développons k_1 à l'aide de la formule (3), et séparons les traces qui s'effectuent sur des espaces quantiques distincts. Il vient :

$$W^{K_1}_{Z_{NI}F} = -\frac{1}{2}\frac{1}{\hbar^2 N_I}\frac{1}{\hbar\omega_N} \sum_{\lambda,\lambda'} \sum_{\mu\nu \in Z_{NI}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\ M_1^{\lambda\mu,\lambda'\nu}(t)\ H^{zz}_{\lambda\lambda'}(t) g^{+-}_{\mu\nu}(t) e^{i\omega_N t}$$

où $\longrightarrow M_1^{\lambda\mu,\lambda'\nu}(t) = \dfrac{\mathrm{Tr}\{e^{i\frac{L}{\hbar}t} k_1^{\lambda\mu} e^{-i\frac{L}{\hbar}t} k_1^{\lambda'\nu\dagger}\}}{\mathrm{Tr}\{1\}}$ (20),

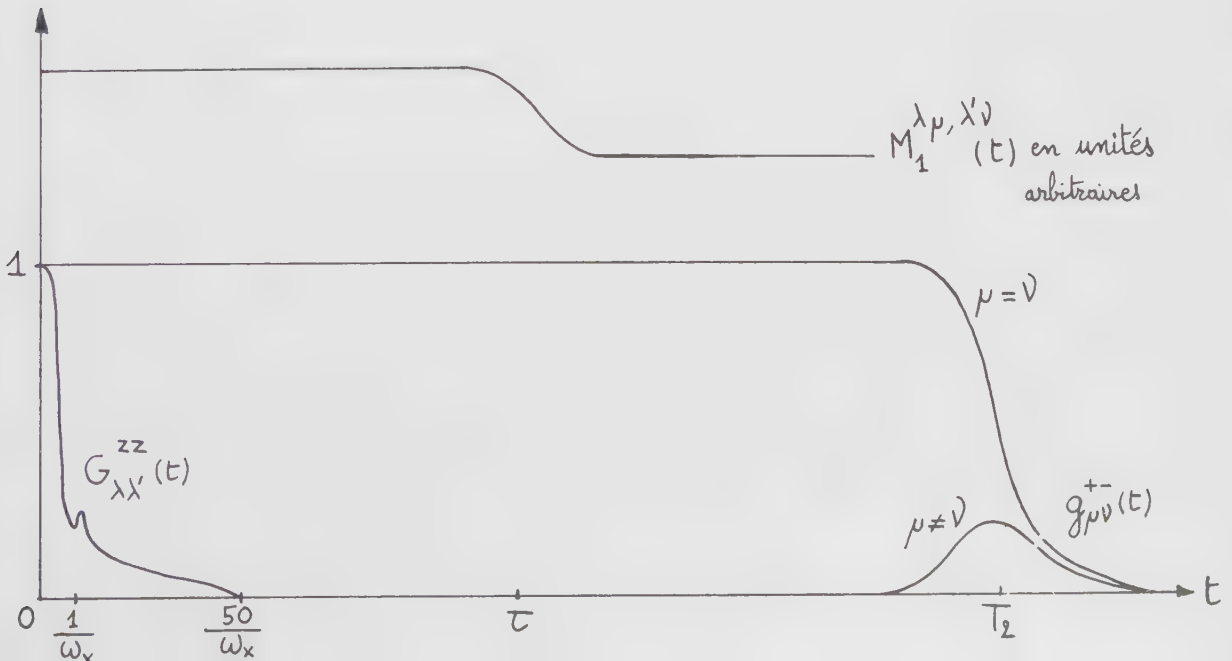
est une fonction de corrélation de l'interaction hyperfine modulée par le mouvement de rotation des méthyles ; les traces qui y figurent s'effectuent sur les espaces orbitaux électroniques et nucléaires. Si t = 0,

$M_1^{\lambda\mu,\lambda'\nu}(o) = \frac{Tr\{k_1^{\lambda\mu} k_1^{\lambda'\nu\dagger}\}}{Tr\{1\}} = \langle k_1^{\lambda\mu} k_1^{\lambda'\nu\dagger}\rangle$ est une quantité analogue au carré moyen d'une interaction hyperfine. Par contre, si $t \to \infty$, $M_1^{\lambda\mu,\lambda'\nu}(t\to\infty) \sim \langle k_1^{\lambda\mu}\rangle\langle k_1^{\lambda'\nu *}\rangle$ est une quantité analogue au carré de la moyenne d'une interaction hyperfine sur les 3 sites d'un méthyle. Le temps de corrélation typique de $M_1^{\lambda\mu,\lambda'\nu}(t)$ est voisin du temps moyen τ entre deux sauts, comme il est indiqué sur le schéma ci-dessous.

→ $H^{zz}_{\lambda\lambda'}(t) = \frac{Tr_s\{e^{i\frac{F}{\hbar}t} s^z_\lambda e^{-i\frac{F}{\hbar}t}[s^z_{\lambda'}, F]\}}{Tr_s\{s^z_\lambda s^z_\lambda\}} = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dt} G^{zz}_{\lambda\lambda'}(t)$, où $Tr_s\{\ \}$ représente une trace sur l'espace des spins électroniques et où $G^{zz}_{\lambda\lambda'}(t)$ est la fonction de corrélation électronique définie par (9). Anticipons sur les caractéristiques de $G^{zz}_{\lambda\lambda'}(t)$ qui seront détaillées par la suite, et admettons que cette fonction devient nulle pour $t > \frac{50}{\omega_x} \simeq 10^{-10}$s ($\omega_x = \frac{J}{\hbar} \simeq 5.43\ 10^{11}$ rad/s est la pulsation d'échange).

→ $g^{+-}_{\mu\nu}(t)$ est une fonction de corrélation nucléaire donnée par une formule du type (16), où D_{RN} est remplacé par $\overline{D_{RN}}$. Sa largeur est de l'ordre du temps de relaxation spin-spin nucléaire : $T_2 \simeq 10^{-5}$s.

Ces trois fonctions sont schématisées ci-dessous :



Vu les valeurs (19) de τ si $T \leqslant 250$ K, on peut remplacer dans la formule (20) $g^{+-}_{\mu\nu}(t)$ par $g^{+-}_{\mu\nu}(o) = \delta_{\mu\nu}$, et $M_1^{\lambda\mu,\lambda'\nu}(t)$ par $M_1^{\lambda\mu,\lambda'\nu}(o)$, dans la région utile d'intégration. On obtient :

$$W^{K_1}_{Z_{NI}F} = -\frac{1}{2}\frac{1}{\hbar^2 N_I}\frac{1}{\hbar\omega_N}\sum_{\lambda,\lambda'}\sum_{\mu\in Z_{NI}}\frac{Tr\{k_1^{\lambda\mu}k_1^{\lambda'\mu+}\}}{Tr\{1\}}\int_{-\infty}^{+\infty}dt\ e^{i\omega_N t}\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dt}G^{zz}_{\lambda\lambda'}(t)$$

Dans cette dernière formule, l'intégrale vaut

2π T.F.$\left[\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dt}G^{zz}_{\lambda\lambda'}(t)\right]_{\omega=\omega_N} = -2\pi\hbar\omega_N\Phi^{zz}_{\lambda\lambda'}(\omega_N)$. Finalement, on retrouve la formule (8), établie pour des protons fixes.

Il en est de même pour $W^{K_3}_{Z_{NI}F}$ et $W^{K_3}_{Z_{NI}Z_e}$. <u>A basse température ($T \leqslant 250$ K), la rotation des méthyles n'influe pas sur la relaxation des protons vers les électrons</u>, car c'est un mouvement plus lent que le mouvement d'échange dans le Tanol.

Par contre, puisque le temps de saut τ décroît très rapidement lorsque la température s'élève, au-dessus d'une certaine température ($T \sim 320$ K) on doit se trouver dans le cas de rotation rapide des méthyles : $\tau << \frac{1}{\omega_x}$. On remplace alors $M_1^{\lambda\mu,\lambda'\nu}(t)$ par $M_1^{\lambda\mu,\lambda'\nu}(\infty)$ dans la formule (20). On obtient finalement :

$$W^{K_1}_{Z_{NI}F} = 2\pi\frac{1}{2}\sum_{\lambda,\lambda'}\sum_{\mu\in Z_{NI}}\frac{Tr\{k_1^{\lambda\mu}\}Tr\{k_1^{\lambda'\mu}\}^*}{\hbar^2 N_I Tr\{1\}}\Phi^{zz}_{\lambda\lambda'}(\omega_N) \qquad (21),$$

où chaque trace Tr{ } est une moyenne sur les 3 sites du méthyle Z_{NI}.

Dans la région intermédiaire où la rotation des méthyles et le mouvement d'échange sont comparables ($\tau \sim \frac{1}{\omega_x}$), il faut revenir à l'expression générale (20) et calculer l'intégrale de recouvrement des différentes fonctions de corrélation qui y figurent. On peut s'attendre à un résultat compris entre les limites extrêmes de rotation lente (8) et de rotation rapide (21) des groupements méthyles.

4.2 - La rotation des méthyles et les cross-relaxations nucléaires.

Evaluons la constante de cross-relaxation $W_{Z_{NI}Z_{NJ}}$ lorsque l'un au moins des réservoirs Zeeman Z_{NI} et Z_{NJ} contient un méthyle en rotation, en appliquant la formule (5) :

$D_{N_{IJ}} = d_{N_{IJ}} + d_{N_{IJ}}^{\dagger}$ est donné par (14), et

$$W_{Z_{NI}Z_{NJ}} = -\frac{1}{\hbar^2 Tr\{Z_{NI}^2\}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\ Tr\{e^{i\frac{H_o}{\hbar}t}\left[Z_{NI},\ d_{N_{IJ}}\right]e^{-i\frac{H_o}{\hbar}t}\left[d_{N_{IJ}}^{\dagger},Z_{NJ}\right]\}\ .$$

En utilisant les propriétés de commutation $\left[Z_{NI},\ d_{N_{IJ}}\right] = \hbar\omega_N d_{N_{IJ}}$ et $\left[Z_N,\ d_{N_{IJ}}\right] = 0$, on obtient :

$$W_{Z_{NI}Z_{NJ}} = \frac{1}{\hbar^2 Tr\{I_I^{z\,2}\}} \sum_{\mu\nu\in Z_{NI}} \sum_{\mu'\nu'\in Z_{NJ}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\ Tr\{e^{i\frac{L+\overline{D_{RN}}}{\hbar}t} d_{\mu\mu',i_\mu^+ i_{\mu'}^-}\ e^{-i\frac{L+\overline{D_{RN}}}{\hbar}t} d_{\nu\nu',i_\nu^- i_{\nu'}^+},\}\ ,$$

qui s'écrit encore :

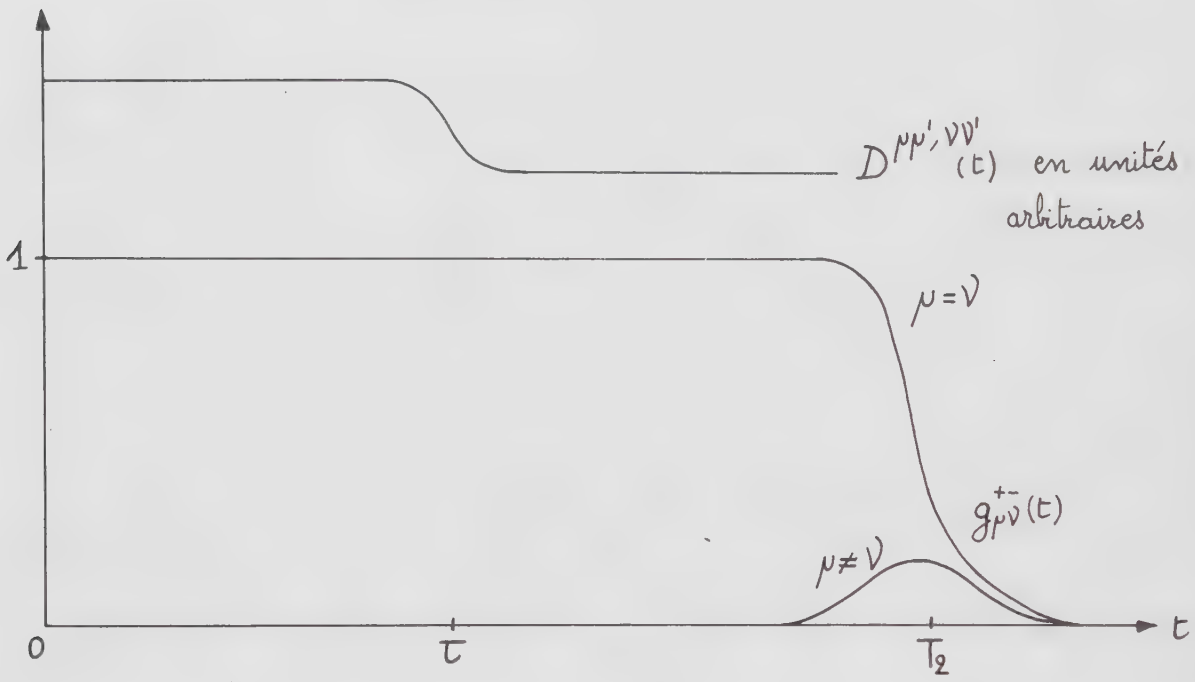
$$W_{Z_{NI}Z_{NJ}} = \frac{1}{\hbar^2 N_I} \sum_{\mu\nu\in Z_{NI}} \sum_{\mu'\nu'\in Z_{NJ}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\ D^{\mu\mu',\nu\nu'}(t)\ g_{\mu\nu}^{+-}(t)\ g_{\mu'\nu'}^{+-\,*}(t) \qquad (22),$$

où $\longrightarrow D^{\mu\mu',\nu\nu'}(t) = \dfrac{Tr\{e^{i\frac{L}{\hbar}t} d_{\mu\mu'}\ e^{-i\frac{L}{\hbar}t} d_{\nu\nu'}^{\dagger}\}}{Tr\{1\}}$

est une fonction de corrélation des interactions dipolaires entre spins nucléaires modulées par le mouvement de rotation des méthyles. Son comportement est analogue à celui de $M_1^{\lambda\mu,\lambda'\nu}(t)$ définie en 4.1 : cette fonction décroît au bout d'un temps de l'ordre de τ ;

→ $g^{+-}_{\mu\nu}(t)$ et $g^{+-}_{\mu'\nu'}(t)$ sont des fonctions de corrélation nucléaires. Leur temps de corrélation typique est de l'ordre de T_2.

Ces fonctions sont schématisées ci-dessous :



Comme $\tau << T_2$, on peut remplacer $D^{\mu\mu',\nu\nu'}(t)$ par sa valeur aux temps longs dans l'intégrale de la formule (22) :

$$D^{\mu\mu',\nu\nu'}(t\to\infty) = \frac{Tr\{d_{\mu\mu'},\}\ Tr\{d_{\nu\nu'},\}^*}{Tr\{1\}}$$

, où $Tr\{d_{\nu\nu'},\}$ est la valeur moyenne de l'opérateur orbital $d_{\nu\nu'}$, (14) ; cette moyenne est effectuée pour les 3 sites de chaque méthyle en rotation. On obtient finalement :

$$W_{Z_{NI}Z_{NJ}} = \sum_{\mu\epsilon Z_{NI}} \sum_{\nu,\epsilon Z_{NJ}} \frac{Tr\{d_{\mu\mu'},\}\ Tr\{d_{\nu\nu'},\}^*}{\hbar^2 N_I\ Tr\{1\}}\ 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\ \phi^{+-}_{\mu\nu}(\omega)\ \phi^{+-\ *}_{\mu'\nu'}(\omega)$$

Nous négligeons dans cette formule les intégrales de recouvrement qui font intervenir des fonctions de cross-corrélation entre deux spins nucléaires, par rapport à l'intégrale de recouvrement des fonctions d'autocorrélation des spins μ et μ'. Comme en (18), nous attribuons à $\phi^{+-}_{\mu\mu}(\omega)$ une forme gaussienne. Alors $W_{Z_{NI}Z_{NJ}}$ devient :

$$W_{Z_{NI}Z_{NJ}} = \sum_{\mu \in Z_{NI}} \sum_{\mu' \in Z_{NJ}} \frac{\left[\mathrm{Tr}\{d_{\mu\mu'},\}(\theta,\phi)\right]^2}{\hbar^2 N_I \, \mathrm{Tr}\{1\}} \sqrt{\frac{2\pi}{\sigma^2_{\mu}(\theta,\phi) + \sigma^2_{\mu'}(\theta,\phi)}} \qquad (23),$$

où θ et ϕ sont les angles polaires du champ magnétique $\vec{H}_o$.

Pour utiliser cette formule, il nous faut évaluer le second moment σ^2_{μ} de chaque fonction d'autocorrélation nucléaire $\phi^{+-}_{\mu\mu}(\omega)$. Dans le cas d'un méthyle I en rotation, nous distinguons deux contributions au second moment : $\sigma^2_I = \sigma^2_1 + \sigma^2_2$, où

- σ^2_1 est la contribution due aux interactions dipolaires entre le spin d'un proton du méthyle et tous les autres spins nucléaires n'appartenant pas à ce méthyle. σ^2_1 résulte des interactions dipolaires d'un spin avec un grand nombre d'autres spins situés à des distances moyennes ($r_{\mu\mu'}$,>3A);on peut penser que son anisotropie doit être modérée. Nous faisons l'approximation suivante : σ^2_1 est isotrope et égal au second moment d'un proton fixe de la molécule : $\sigma^2_1 = \sigma^2_f$. La valeur σ^2_f sera déterminée par la suite ; c'est une grandeur caractéristique de l'environnement nucléaire moyen d'un proton dans le Tanol.
- σ^2_2 est la contribution au second moment due aux interactions dipolaires entre les 3 spins d'un groupement méthyle. La valeur de σ^2_2 doit être fortement anisotrope et relativement importante, car les protons d'un groupement méthyle sont proches les uns des autres : $r_{\mu\nu} = r_m = 1.78$ Å. On montre (16) que

$\sigma_2^2 = \frac{3}{4}\hbar^2\gamma_N^4 I(I+1)\ \frac{1}{N_I}\ \sum_{\mu\neq\nu}^{N_I} \frac{<1-3\cos^2\theta_{\mu\nu}>^2}{r_{\mu\nu}^6}$, où < > dénote une moyenne sur les 3 positions du méthyle. Ceci s'écrit encore $\sigma_2^2 = \frac{9}{16}\ \frac{\hbar^2\gamma_N^4}{r_m^6}\ 2 <1-3\cos^2\theta_{\mu\nu}>^2$. On peut montrer en utilisant la théorie des groupes que la valeur moyenne $<1-3\cos^2\theta_{\mu\nu}>$ ne dépend que de l'angle θ_I entre l'axe de rotation du méthyle I et le champ magnétique $\vec{H}_o$: $<1-3\cos^2\theta_{\mu\nu}> = \frac{3\cos^2\theta_I - 1}{2}$. On obtient finalement :

$$\sigma_2^2 = \frac{9}{32}\ \frac{\hbar^2\gamma_N^4}{r_m^6}\ (3\cos^2\theta_I - 1)^2 \simeq 5\ 10^9\ (3\cos^2\theta_I - 1)^2\ \text{rad}^2/\text{s}^2.$$

Nous pouvons alors déterminer la valeur σ_f^2 du second moment d'un proton fixe en admettant que le second moment de la raie de RMN du Tanol est la moyenne des différents seconds moments σ_μ^2 des protons de la molécule :

$$\sigma^2 = \frac{1}{18}\ (6\sigma_f^2 + 3\sum_{I=1}^{4}\sigma_I^2)\ ,$$

où σ_I^2 est le second moment du méthyle I. Des mesures sur des poudres donnent (14) $<\sigma^2> \simeq 10^{10}\ \text{rad}^2/\text{s}^2$. On en déduit que $\sigma_f^2 = 8\ 10^9\ \text{rad}^2/\text{s}^2$. En résumé, les seconds moments sont donnés par

$$\sigma_I^2 = 8\ 10^9 + 5\ 10^9\ (1-3\cos^2\theta_I)^2\ \text{rad}^2/\text{s}^2 \text{ pour un méthyle I,}$$
$$\text{et} \qquad (24)$$
$$\sigma_\mu^2 = 8\ 10^9\ \text{rad}^2/\text{s}^2 \text{ pour un proton fixe}$$

Ayant attribué une forme gaussienne (18) et une largeur (24) à chaque fonction de corrélation nucléaire $\phi_{\mu\mu}^{+-}(\omega)$, nous sommes en mesure de calculer les constantes de cross-relaxation $W_{Z_{NI}Z_{NJ}}$ à l'aide de la formule (23). Remarquons que cette formule est également valable dans le cas où Z_{NI} et Z_{NJ} contiennent chacun un proton fixe, d'après (17).

5 - Récapitulation : le système d'équations couplées qui gouverne l'évolution des températures.

Selon l'orientation du champ magnétique $\vec{H}_o$, nous considérons l'évolution de 6 ou 10 températures de spins nucléaires.

Par l'intermédiaire des couplages élémentaires K_1 et K_3, les paramètres de température nucléaires α_{NI} sont fonctions des paramètres électroniques α_e et σ_o. $\frac{\alpha_e}{\sigma_o}$ est la grandeur caractéristique de la saturation du réservoir Zeeman électronique. Les constantes d'évolution correspondantes sont $W_{Z_{NI}F} = W^{K_1}_{Z_{NI}F} + W^{K_3}_{Z_{NI}F}$

et $W_{Z_{NI}Z_e} = W^{K_3}_{Z_{NI}Z_e}$,

que nous savons calculer d'après (8) et (10).

Par ailleurs, les interactions dipolaires entre spins nucléaires homogénéisent les températures nucléaires, en les couplant les unes aux autres. Les constantes de cross-relaxation $W_{Z_{NI}Z_{NJ}}$ qui correspondent à cet effet sont données par (23).

L'évolution du réseau de réservoirs schématisé sur la figure 13 est gouvernée par le système suivant, écrit à partir de (4) :

$$\begin{cases} \dfrac{d\alpha_{N1}}{dt} = -\sum_{J\neq 1} W_{Z_{N1}Z_{NJ}}(\alpha_{N1}-\alpha_{NJ}) - W_{Z_{N1}F}(\alpha_{N1}-\sigma_o) - W_{Z_{N1}Z_e}(\alpha_{N1}-\alpha_e) \\ \dfrac{d\alpha_{NI}}{dt} = -\sum_{J\neq I} W_{Z_{NI}Z_{NJ}}(\alpha_{NI}-\alpha_{NJ}) - W_{Z_{NI}F}(\alpha_{NI}-\sigma_o) - W_{Z_{NI}Z_e}(\alpha_{NI}-\alpha_e) \end{cases} \qquad (25)$$

Nous effectuons l'ensemble des calculs sur ordinateur, à l'aide du programme "ANEMONE 5", en trois phases :

- les constantes de relaxation nucléaire $W_{Z_{NI}F}$ et $W_{Z_{NI}Z_e}$, au nombre de 2 x 6 ou 2 x 10, sont calculées à l'aide du sous-programme "WELEC". Ce sous-programme fournit également la valeur du temps de relaxation nucléaire T_{1N}, d'après (13).

- Les constantes de cross-relaxation $W_{Z_{NI}Z_{NJ}}$, au nombre de A_6^2 ou A_{10}^2, sont évaluées à l'aide du sous-programme "WPROT

- Nous résolvons le système en régime permanent, dans différentes conditions de saturation de la raie de RPE : nous donnons au paramètre α_e différentes valeurs, entre 0 et σ_c puis nous résolvons le système d'équations linéaires à l'aide du sous-programme "SYSTML".

Toutes les constantes d'évolution dépendent de l'orientation du champ magnétique $\vec{H}_o$; chacune des phases du calcul est effectuée pour les différentes orientations du champ magnétique dans les plans explorés expérimentalement. Notons que lorsque $\vec{H}_o$ est dans le plan miroir $(\vec{a}, \vec{c})$, la dimension du système passe de 10 à 6 et le temps de calcul est 3 fois plus court. L'ensemble du programme de calcul, "ANEMONE 5" est présenté dans le chapitre V-A.

B - LES FONCTIONS DE CORRELATION ELECTRONIQUE DU TANOL.

Les densités spectrales $\phi^{zz}_{\lambda\lambda'}(\omega)$ et $\phi^{+-}_{\lambda\lambda'}(\omega)$ sont les transformées de Fourier des fonctions de corrélation $G^{zz}_{\lambda\lambda'}(t)$ et $G^{+-}_{\lambda\lambda'}(t)$; elles interviennent dans le calcul des constantes de relaxation nucléaire $W^{K}1$ et $W^{K}3$ (formules 7 et 10).

1 - Les corrélations dans un système unidimensionnel parfait.

Les fonctions de corrélation des spins λ et λ' sont définies par :

$$G^{\alpha\beta}_{\lambda\lambda'}(t) = \frac{Tr\{e^{i\frac{F}{\hbar}t} s^{\alpha}_{\lambda} e^{-i\frac{F}{\hbar}t} s^{\beta}_{\lambda}\}}{Tr\{s^{\alpha}_{\lambda} s^{\beta}_{\lambda}\}} \quad , \text{ avec } \alpha\beta = zz \text{ et } +- \qquad (26).$$

F est l'hamiltonien du mouvement des spins électroniques.

Un système unidimensionnel parfait est un ensemble de spins en interaction le long de chaînes linéaires :

—— 2 spins λ et λ'' appartenant à des chaînes distinctes ne sont pas couplés. Il s'ensuit d'après la formule (26) que leurs fonctions de cross-corrélation sont identiquement nulles :

$\forall\ \lambda$ et λ'' e chaînes différentes, $G^{zz}_{\lambda\lambda''}(t) \equiv G^{+-}_{\lambda\lambda''}(t) \equiv 0$

—— 2 spins λ et λ' de la même chaîne sont en interaction, et leurs fonctions de cross-corrélation ne sont pas nulles. Le système unidimensionnel parfait utilisé pour décrire le comportement dynamique des spins électroniques du Tanol est caractérisé par l'hamiltonien de mouvement suivant :

$$F = E = -2J \sum_{\lambda} \vec{s}_{\lambda} \cdot \vec{s}_{\lambda+1} \qquad (27).$$

L'interaction d'échange est du type Heisenberg isotrope et ne couple que des spins plus proches voisins. Nous négligeons les interactions dipolaires entre spins électroniques, car elles sont très faibles vis-à-vis des interactions d'échange. Comme E est isotrope, on a $G^{zz,E}_{\lambda\lambda'}(t) \equiv G^{+-,E}_{\lambda\lambda'}(t)$.

Les chaînes d'échange contiennent théoriquement un nombre infini de spins, et dans ce cas, il n'est pas possible de résoudre rigoureusement le problème pour calculer exactement les diverses fonctions de corrélation. On peut alors envisager 2 approches :

- on se limite à un nombre fini de spins et on résout numériquement le problème. Ceci a été fait pour un système de 11 spins, à grand renfort d'heures de calcul sur ordinateur (17).

- on utilise une méthode approximative, par exemple celle de la "diffusivité généralisée" (18). Cette dernière méthode semble la plus fructueuse. Les fonctions de corrélation qu'on obtient (19) sont représentées schématiquement sur la figure 14a). On remarque leur comportement oscillant pour les temps courts, et leur décroissance très lente pour les temps longs, en $t^{-1/2}$.

Les fonctions de cross-corrélation entre des spins 1ers voisins, 2^{nds} voisins, etc ... ont le même comportement aux temps longs que la fonction d'autocorrélation. Cette persistance des fonctions de corrélation aux temps longs est due au fait que la diffusion des spins est limitée par la dimensionnalité du système : elle ne peut se faire que le long de la chaîne.

Une conséquence importante de ce comportement est la divergence des densités spectrales de corrélation lorsque $\omega \to 0$ (voir la figure 14b).

2 - Les systèmes linéaires réels. Introduction d'un temps de coupure.

En réalité, le mouvement des spins électroniques du Tanol n'est pas décrit totalement par un simple hamiltonien d'échange du type Heisenberg isotrope (27). Il faut ajouter à cet hamiltonien les perturbations suivantes :

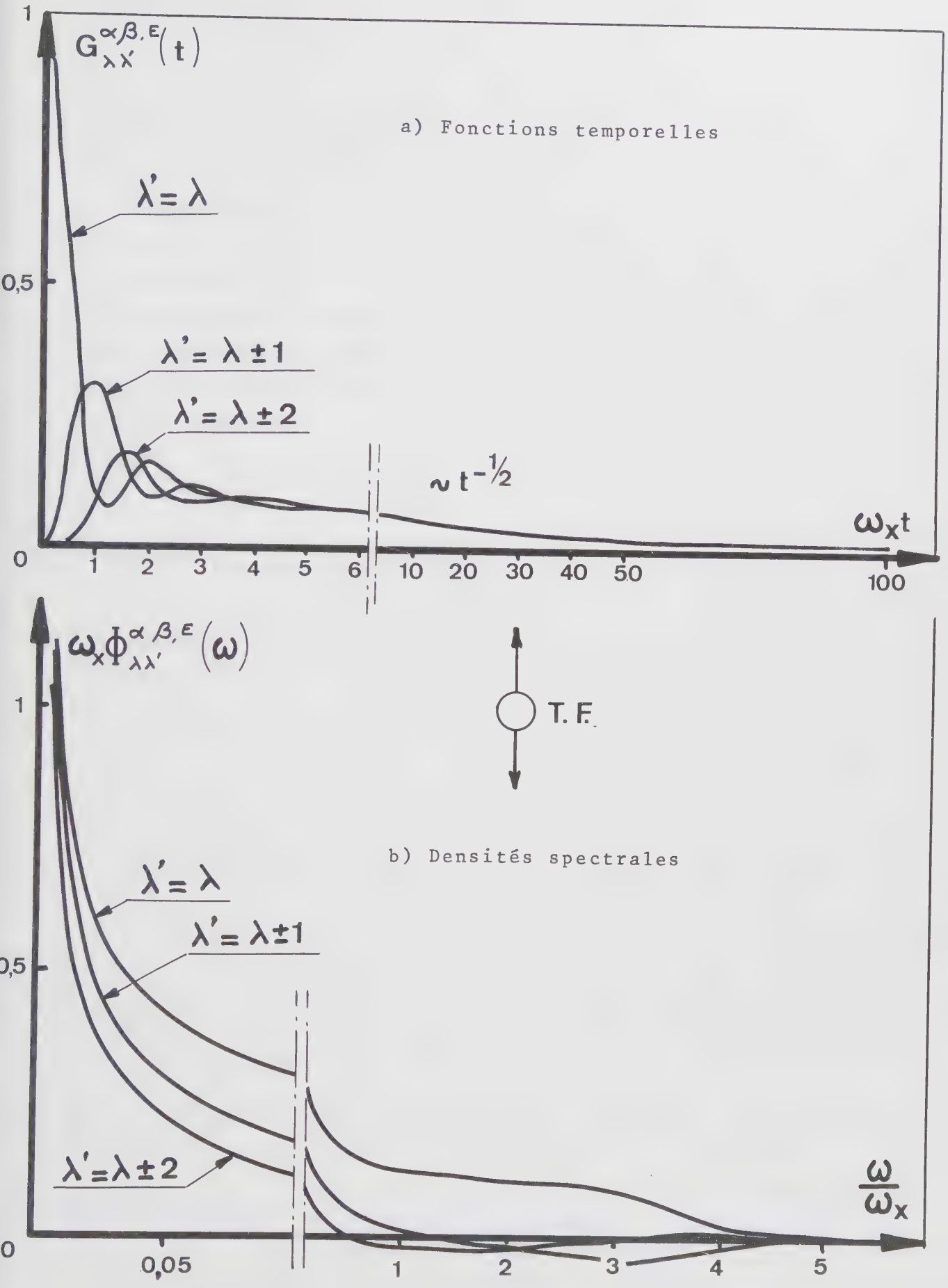


Figure 14 : Fonctions de corrélation dans un système unidimensionnel parfait, d'après la méthode de la diffusivité généralisée (18, 19).

L'hamiltonien d'échange E est du type Heisenberg.

- dans chaque chaîne : a) la partie anisotrope de l'échange

  b) les interactions dipolaires entre spins d'une même chaîne ;

  c) les perturbations apportées par d'éventuelles impuretés qui se substituent au radical N-O et rompent les chaînes d'échange ; on est alors amené à considérer des chaînes de longueur finie.

- entre les chaînes : d) les interactions dipolaires entre chaînes ;

  e) les interactions d'échange entre chaînes E_i.

Une étude (20) a été faite pour déterminer l'influence de ces perturbations sur le comportement dynamique des spins électroniques du Tanol. Les conclusions de cette étude sont les suivantes :

. L'analyse de la raie de RPE montre que les interactions dipolaires (b) et (d) sont trop faibles pour être responsables des déviations au comportement unidimensionnel observées expérimentalement.

. Compte tenu de la très faible anisotropie du facteur g que nous avons rappelée dans le chapitre II, la partie anisotrope de l'échange (a) est beaucoup plus faible que les interactions dipolaires. Elle n'apporte donc pas d'effet notable.

. On tient compte de l'influence des interactions d'échange entre chaînes E_i (e) en considérant les fonctions de corrélation suivantes :

$$G^{\alpha\beta,E+E_i}_{\lambda\lambda'}(t) = \frac{\mathrm{Tr}\{e^{i\frac{E+E_i}{\hbar}t} s^{\alpha}_{\lambda} e^{-i\frac{E+E_i}{\hbar}t} s^{\beta}_{\lambda'}\}}{\mathrm{Tr}\{s^{\alpha}_{\lambda} s^{\beta}_{\lambda}\}} \text{ , avec } \alpha\beta = zz \text{ et } +-,$$

où l'échange E à l'intérieur des chaînes est donné par (27). La difficulté de ce problème vient de ce que nous ne savons pas calculer "exactement" de telles fonctions.

Cependant, il est possible d'obtenir une forme théorique de ces fonctions à partir d'un calcul de perturbation utilisant le formalisme de Kubo et Tomita (21) ; ce formalisme n'est pas applicable dans le cas de systèmes unidimensionnels parfaits, mais sa validité peut être établie si la raie de RPE est lorentzienne, ce qui est le cas dans le Tanol. On obtient (20):

$$G_{\lambda\lambda'}^{\alpha\beta,E+E_i}(t) \simeq G_{\lambda\lambda'}^{\alpha\beta,E}\, e^{-\left(\frac{t}{\tau_{ci}}\right)^{3/2}}$$

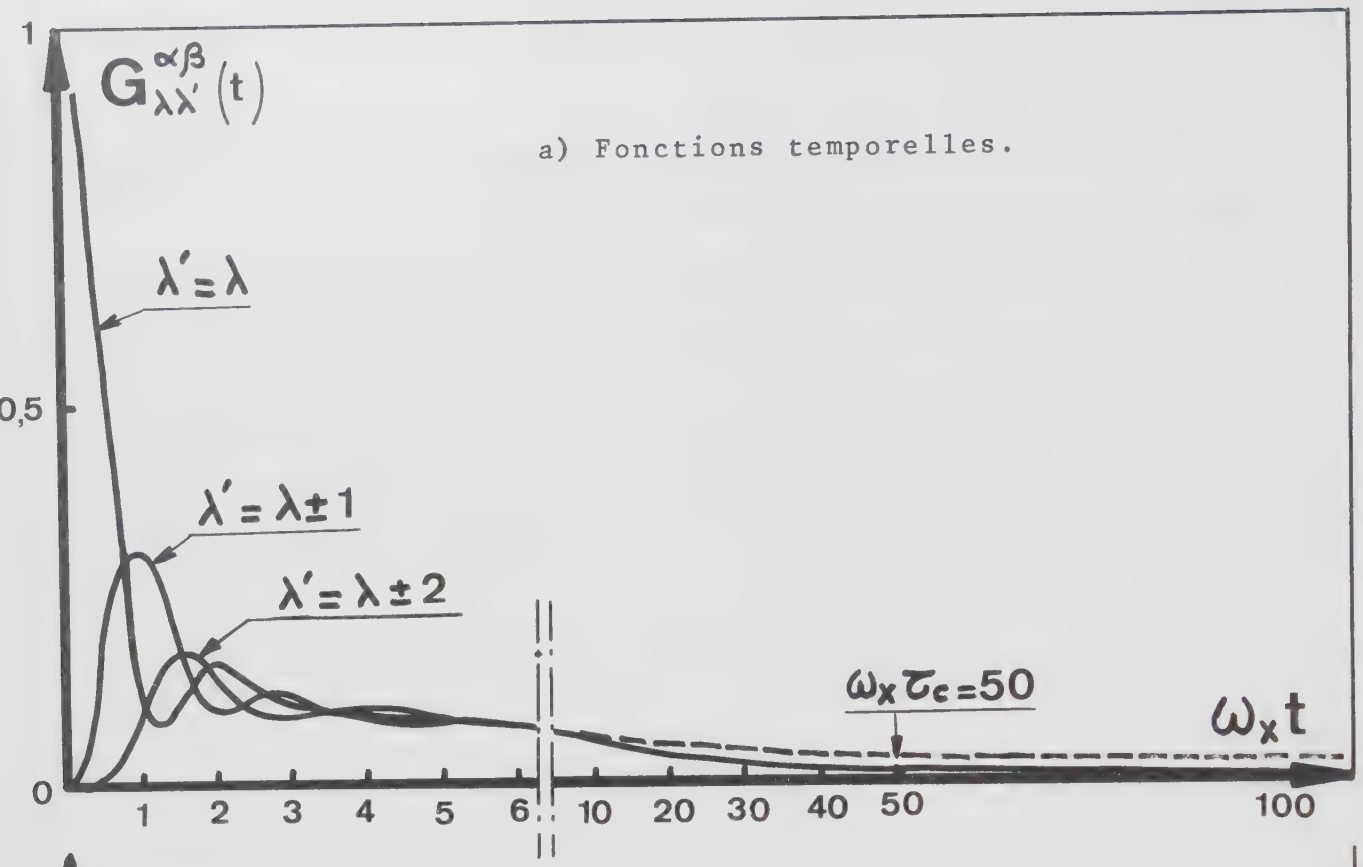
où $G_{\lambda\lambda'}^{\alpha\beta,E}(t)$ est une fonction de corrélation "idéale", modulée uniquement par l'échange à l'intérieur des chaînes E, et où τ_{ci} est un "temps de coupure" relié aux interactions entre chaînes E_i.

. On ne peut pas exclure les perturbations apportées par les effets de chaînes finies (c). Par analogie avec ce qui précède, nous décrivons la modification correspondante des fonctions de corrélation par un "temps de coupure" τ_{c1} relié à la longueur des chaînes d'échange ; nous admettons que les fonctions $G_{\lambda\lambda'}^{\alpha\beta}(t)$ deviennent négligeables pour $t >> \tau_{c1}$.

D'une manière générale, nous décrivons l'imperfection des chaînes linéaires du Tanol en reliant les fonctions de corrélation réelles $G_{\lambda\lambda'}^{\alpha\beta}(t)$ aux fonctions idéales $G_{\lambda\lambda'}^{\alpha\beta,E}(t)$ par la formule :

$$G_{\lambda\lambda'}^{\alpha\beta}(t) = G_{\lambda\lambda'}^{\alpha\beta,E}(t)\; f\left(\frac{t}{\tau_c}\right) \qquad (28),$$

où $f\left(\frac{t}{\tau_c}\right)$ est une fonction qui vaut 1 pour $t = 0$, qui décroît autour de τ_c et s'annule pour les temps $t >> \tau_c$. Les fonctions de corrélation $G_{\lambda\lambda'}^{\alpha\beta}(t)$ qui en résultent sont schématisées sur la figure 15a). Plus le temps de coupure τ_c est grand, meilleure est l'unidimensionnalité du système.



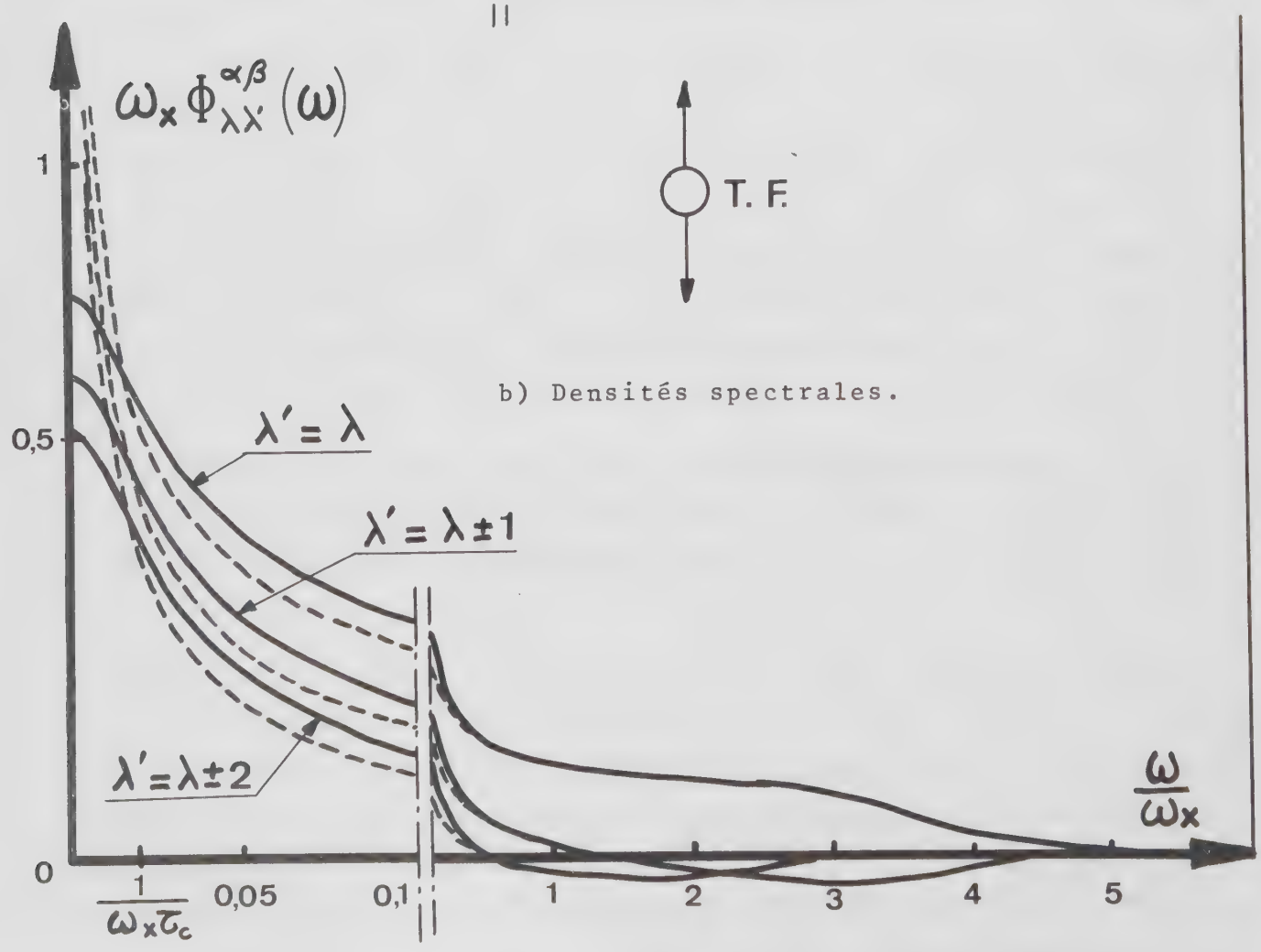


Figure 15 : Fonctions de corrélation dans un système linéaire imparfait.

Introduction d'un temps de coupure τ_c.

Par transformation de Fourier de (28), on obtient

$$\Phi^{\alpha\beta}_{\lambda\lambda'}(t) = \Phi^{\alpha\beta,E}_{\lambda\lambda'} \ast \phi(\omega\tau_c),$$

où $\phi(\omega\tau_c)$ est la transformée de Fourier de $f\left(\frac{t}{\tau_c}\right)$; $\phi(\omega\tau_c)$ est une forme de raie de largeur $\simeq \frac{1}{\tau_c}$. La convolution des densités spectrales idéales $\Phi^{\alpha\beta,E}_{\lambda\lambda'}(\omega)$ par cette forme de raie transforme la divergence à $\omega = 0$ en un pic de hauteur finie et de demi-largeur $\geq \frac{1}{\tau_c}$. La figure 15b) schématise les densités spectrales $\Phi^{\alpha\beta}_{\lambda\lambda'}(\omega)$ qu'on obtient ainsi.

Nous avons utilisé les fonctions de coupure $e^{-\left(\frac{t}{\tau_c}\right)^{3/2}}$ et $e^{-\frac{t}{\tau_c}}$, elles donnent sensiblement les mêmes résultats. Dans le cas d'une fonction de coupure $e^{-\frac{t}{\tau_c}}$,

nous obtenons les densités spectrales $\Phi^{\alpha\beta}_{\lambda\lambda'}(\omega)$ en convoluant les densités spectrales idéales $\Phi^{\alpha\beta,E}_{\lambda\lambda'}(\omega)$ calculées (19) d'après la méthode de la diffusivité généralisée par une forme de raie lorentzienne de demi-largeur à mi-hauteur $\frac{1}{\tau_c}$.

Le temps de coupure τ_c est pris comme un paramètre ajustable dans la suite des calculs.

•

3 - Les cross-corrélations électroniques dans les chaînes d'échange.

Nous avons vu dans le paragraphe 1 que seules les fonctions de cross-corrélation entre deux spins λ et λ' de la même chaîne interviennent. Pour calculer les constantes de relaxation nucléaire, la probabilité de relaxation spin-réseau $\frac{1}{T_{1N}}$, et les températures de spin sous polarisation dynamique, il faut donc faire une hypothèse sur la direction $\vec{X}$ des chaînes d'échange dans le Tanol.

L'existence d'un plan de symétrie cristallographique (chapitre II) implique que les orbitales électroniques possèdent ce plan de symétrie. La direction $\vec{X}$ ne peut donc être que perpen-

diculaire à ce plan, ou contenue dans ce plan. La première hypothèse, $\vec{X} = \vec{b}$, peut être exclue car la distance entre molécules selon l'axe $\vec{b}$ est trop grande : b = 14 Å (voir la figure 3 du chapitre II). Admettons donc que $\vec{X}$ appartient au plan de symétrie ($\vec{a}$, $\vec{c}$). Il reste 4 possibilités (voir la figure 2) :

$\vec{X} = \vec{a}$; la présence de la liaison hydrogène est un argument favorable à cette hypothèse ;

$\vec{X} = \vec{c}$; cette direction correspond à la distance la plus courte entre spins voisins ;

$\vec{X} = \vec{a}+\vec{c}$; dans ce cas, $\vec{X}$ serait parallèle à l'axe des orbitales $2p_z$;

$\vec{X} = \vec{a}-\vec{c}$; cette hypothèse est très peu vraisemblable vu la distance entre spins dans cette direction.

On peut trouver des arguments en faveur des 3 premières hypothèses : $\vec{X} = \vec{a}$, $\vec{c}$ ou $\vec{a}+\vec{c}$.

Nous essaierons successivement chacune d'elles dans les calculs.

V - RESULTATS THEORIQUES ET DISCUSSION

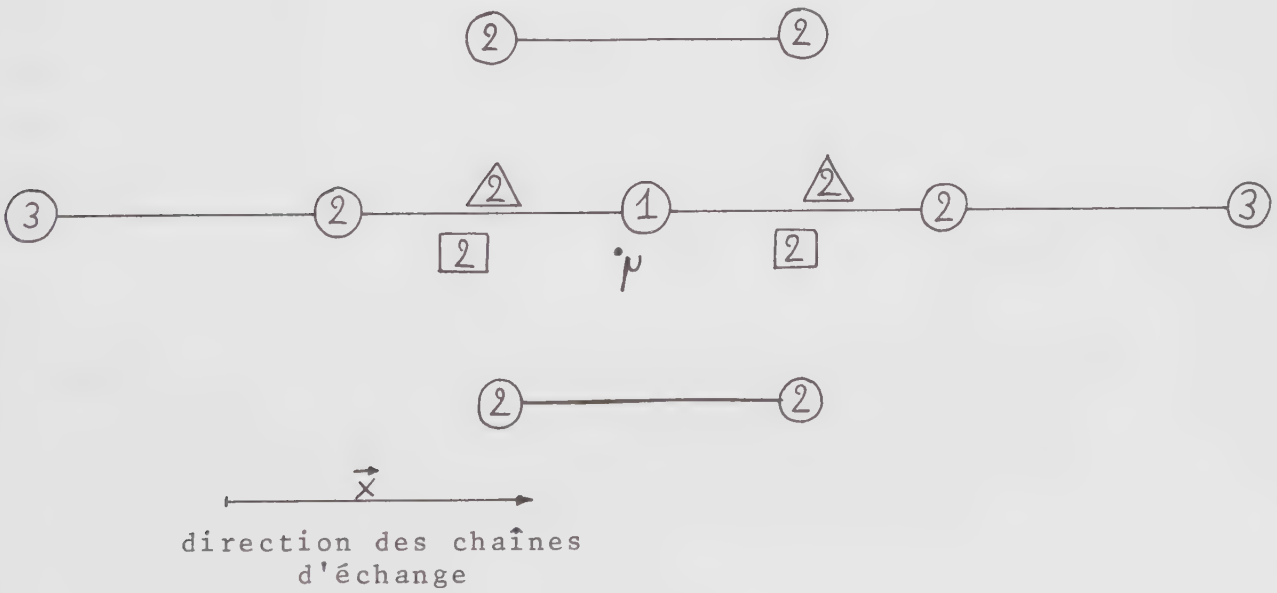
Ce chapitre contient d'abord une présentation du programme de calcul réalisé pour ce travail, puis une discussion des résultats obtenus.

A - LE PROGRAMME DE CALCUL DES TEMPERATURES DE SPINS NUCLEAIRES : "ANEMONE5".

C'est un programme écrit dans le langage PL/I (Programming Language Number 1). Il a été utilisé sur les calculateurs IBM 360/50 et 360/91. Le "listing" complet de "ANEMONE5" est donné en Annexe. On distingue trois phases dans le calcul, chacune étant exécutée dans un sous-programme :

— "WELEC"

Ce sous programme calcule les constantes de relaxation des noyaux vers les électrons, $W_{Z_{NI}Z_e}$ et $W_{Z_{NI}F}$, à partir des formules (8) et (10). Nous tenons compte des interactions hyperfines entre chacun des 18 protons et les 13 électrons les plus proches : 1 électron 1er voisin + 10 électrons 2^{nds} voisins + 2 électrons 3èmes voisins dans la direction $\vec{X}$ des chaînes d'échange, conformément au schéma ci-dessous :



① électron 1er voisin du proton μ dans le plan miroir.
② 6 électrons 2^{nds} voisins dans le plan miroir.
[2] et △2 4 électrons 2^{nds} voisins à $\pm \frac{\vec{b}}{2}$ du plan miroir.
③ 2 électrons 3èmes voisins dans le plan miroir.

En tenant compte des 2 électrons 3èmes voisins de chaqu proton μ (③) , on peut ainsi inclure les termes de cross- corrélation entre les électrons ① et ③ ; ces termes ne sont pas négligeables à cause des corrélations importantes entre électrons de la même chaîne. Des essais de ce sous- programme effectués en incluant d'autres électrons 3èmes voisins d'un proton μ ont montré que la contribution des électrons plus lointains aux constantes d'évolution est inférieure à 10^{-3} en valeur relative.

Pour chaque orientation du champ magnétique, ce sous- programme calcule les constantes de relaxation ainsi que le temps de relaxation spin-réseau en utilisant la formule (13 Les différentes courbes d'anisotropie sont tracées directem sur le "listing" de sortie. Un exemple des courbes ainsi tracées est reproduit en Annexe. L'encombrement en mémoire ce sous-programme est 82 000 octets (un octet est un ensemb de 8 "bits").

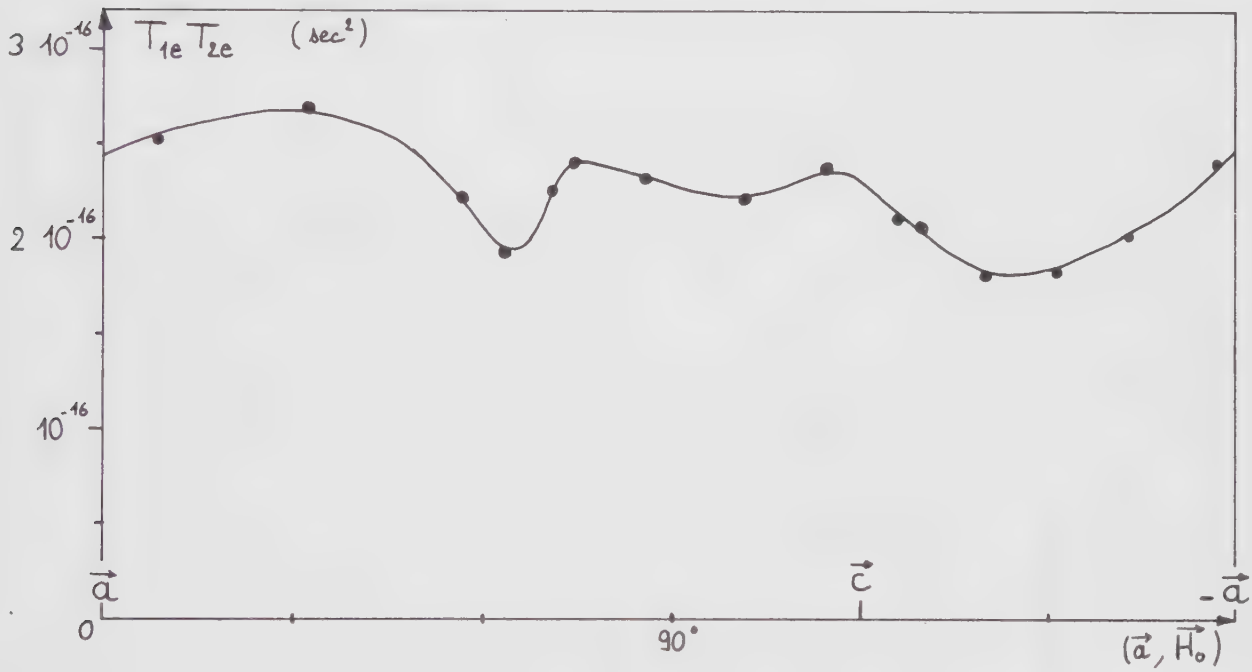
— "WPROT"

Ce sous-programme calcule les constantes de cross- relaxation $W_{Z_{NI}Z_{NJ}}$ entre les différents réservoirs Zeeman nucléaires, à partir de (23). Nous considérons les inter- actions dipolaires entre un proton donné et tous les proton appartenant à la même molécule et aux 10 molécules première voisines. Un essai de ce sous-programme en incluant des pro tons plus éloignés à montré que leur contribution aux cons- tantes d'évolution est toujours inférieure à 10^{-3} en valeur relative.

Un exemple des variations angulaires des constantes de relaxation est reproduit en Annexe. Ce sous-programme trace également les courbes d'anisotropie des différents seconds moments nucléaires donnés par (24). L'encombrement en mémoi de "WPROT" est 94 000 octets (94 K).

— "SYSTML"

Ce sous-programme résout le système linéaire (25) auquel obéissent les paramètres de température α_{NI}, en régime permanent. Selon l'orientation du champ magnétique, le système est de dimension 10 ou 6. Comme il n'est pas possible expérimentalement de saturer complètement le réservoir Zeeman électronique, nous essayons différentes valeurs de l'amplitude H_1 du champ de pompage hyperfréquence et nous en tirons α_e d'après la formule (6). Nous tenons compte dans le sous-programme "SYSTML" de l'anisotropie de α_e qui résulte de celle du produit $T_{1e}T_{2e}$ qui figure dans (6). Les valeurs de $T_{1e}T_{2e}$ (8) que nous avons utilisées sont données par la figure ci-dessous :



Un exemple des courbes d'anisotropie des températures de spin α_{NI} , des polarisations individuelles et de la polarisation globale $\frac{P}{P_o}$ est présenté en Annexe. L'encombrement en mémoire de "SYSTML" est 110 000 octets (110 K).

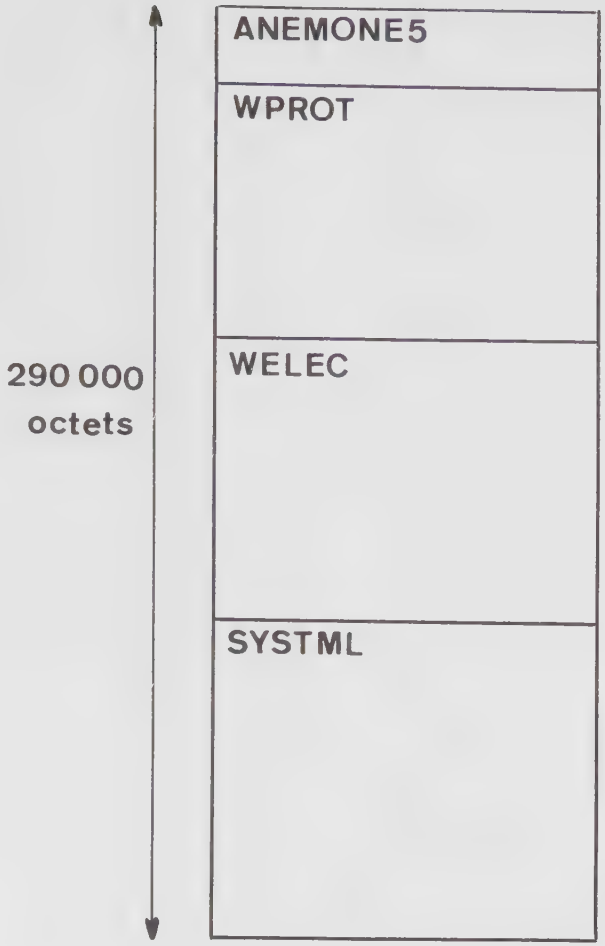
Les trois phases du calcul - "WELEC", "WPROT" et "SYST doivent être exécutées séquentiellement. Avec une structure séquentielle classique, le programme total "ANEMONE5" aurait un encombrement en mémoire voisin de 290 K, comme le montre l figure 16 a). Pour réduire cet encombrement nous avons utilis une structure de recouvrement dite "structure overlay". A cha instant, un seul sous-programme réside en mémoire centrale et actif, tandis que les deux autres sont stockés temporairement en mémoire auxiliaire, en l'occurence sur des disques magnéti

Voyons comment se déroule l'ensemble des opérations :

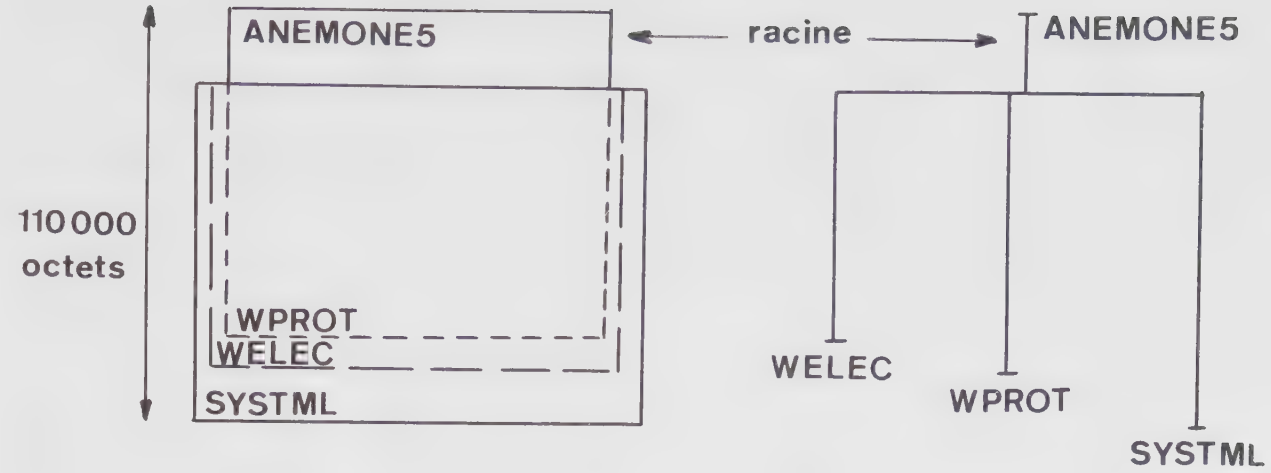
① - Le programme principal (MAIN), "ANEMONE5" est chargé en mémoire centrale et son exécution commence. Il restera en mémoire centrale jusqu'à la fin des opérations, c'est pou on l'appelle la racine de l'arbre overlay" (voir la figur 16 b). Ce programme est représenté schématiquement ci-des

```
ANEMONE5 : PROC OPTIONS(MAIN);
 "
 "          instructions de réservation de mémoire;
 "          instructions de lectures des données;
 "
 "
 CALL WELEC;
 CALL WPROT;
 CALL SYSTML;
END ANEMONE5;
```

② - Lorsqu'on arrive à l'instruction "CALL WELEC;" , le sous-programme "WELEC" est appelé en mémoire centrale à l suite de la racine et son exécution commence. Il constitu première branche de l'arbre overlay (voir la figure 16 b). Lorsqu'il se termine, le contrôle est rendu au programme Principal "ANEMONE5", à l'instruction "CALL WPROT;" .



a) Structure Séquentielle



Arbre "Overlay"

b) Structure "Overlay"

Figure 16 : Deux structures possibles pour le programme de calcul "ANEMONE5"
La structure "overlay" a permis de réduire l'encombrement en mémoire d'un facteur 3.

③ - Le sous-programme "WPROT" qui dormait sur son disque est alors chargé en mémoire centrale à la place qu'occupait "WELEC". On dit que le sous-programme devenu inutile, ici "WELEC" , est "recouvert" par la branche suivante de l'arbre overlay, "WPROT". On exécute alors le sous-programme "WPROT

④ - Puis le même processus recommence avec "SYSTML" qui recouvr "WPROT" et est exécuté ; il constitue la troisième branche l'arbre overlay.

On voit sur la figure 16 b) que l'encombrement en mémoir est considérablement réduit par rapport à la structure séquenti le classique : il ne faut plus que 110 K au lieu de 290 K. La structure "overlay" permet d'utiliser plus rationnellement le calculateur sans augmenter de façon décelable le temps d'exécut du programme total†, car les transferts de sous-programmes entr les unités de disques magnétiques et la mémoire centrale sont ici en nombre réduit.

En réalité, le déroulement du programme "ANEMONE5" , identique dans le principe à ce qui est exposé ci-dessus, est un peu plus complexe car le sous-programme "WPROT" est appelé une fois, et les sous-programmes "WELEC" et "SYSTML" trois fois chacun, pour tester les trois hypothèses de direction $\vec{X}$ des chaînes d'échange.

Le calculateur IBM 360/50 de Grenoble a été utilisé pour la mise au point de ce programme. Lorsque le programme a attein son volume final, il est devenu plus rationnel d'utiliser le calculateur 360/91 de Saclay, qui calcule 30 fois plus rapideme Le temps de calcul total de "ANEMONE5" est voisin de 42 seconde sur le 360/91.

---

† Le même principe de recouvrement, automatisé et appliqué à des branches "overlay" de 4 K au lieu d'une centaine de K comme ici permet de réaliser des calculateurs à "mémoire virtuelle" comme la série des machines IBM 370. L'utilisateur de ces calculateur n'est plus limité par des considérations d'encombrement en mémoire centrale.

B - DISCUSSION DES RESULTATS.

Un modèle quantitatif des températures Zeeman nucléaires sous polarisation dynamique suppose que nous disposions d'une connaissance suffisamment précise des densités spectrales électroniques $\Phi_{\lambda\lambda'}(\omega)$. Dans une première partie, nous allons utiliser des résultats de relaxation nucléaire pour déterminer ces fonctions. Les valeurs ainsi obtenues permettront de prévoir les formes des signaux nucléaires sous polarisation dynamique.

1 - Détermination du temps de coupure à l'aide de la relaxation nucléaire.

Nous adoptons pour les $\Phi_{\lambda\lambda'}(\omega)$ la description déjà exposée (Cf. Chapitre IV-B). Nous partons des densités spectrales de corrélation d'une chaîne idéale (obtenues par la méthode de la diffusivité généralisée) et nous tenons compte d'un effet de coupure en effectuant une convolution par une lorentzienne de demi-largeur $\frac{1}{\tau_c}$, τ_c étant le temps de coupure. Les différentes densités spectrales $\Phi_{\lambda\lambda'}(\omega)$ peuvent donc toutes être déterminées à partir du seul paramètre τ_c. Nous allons exposer deux méthodes de détermination de τ_c dans le Tanol qui sont toutes deux indépendantes de l'effet Overhauser.

La première utilise l'anisotropie du temps de relaxation mesuré sur un monocristal.

La seconde fait appel à la dépendance en champ du temps de relaxation mesuré sur une poudre.

1.1 - L'Anisotropie du temps de relaxation T_{1N}.

Pour des raisons de sensibilité, nous n'avons pu effectuer les mesures à la fréquence utilisée pour l'effet Overhauser ($\frac{\omega N}{2\pi}$ = 4.4 MHz). C'est pourquoi l'anisotropie de T_{1N} a été déterminée à 32 MHz. Les résultats expérimentaux dans les plans ($\vec{a}$, $\vec{c}$) et perpendiculaire à $\vec{c}$ sont respectivement portés sur les figures 5 et 6. Nous allons les interpréter et en tirer une valeur du temps de coupure τ_c.

1.1.1 - Temps de relaxation nucléaire dans le cas de plusieurs réservoirs Zeeman.

Nous savons calculer les dix probabilités individuelles de relaxation $\frac{1}{T_{1Ni}}$ en fonction de l'orientation, à l'aide de la formule (13). La probabilité globale de relaxation nucléaire qu'on mesure doit être comparée à la moyenne des probabilités individuelles :

$$\frac{1}{\langle T_{1N} \rangle} = \frac{1}{18} \sum_{i=1}^{10} \frac{N_i}{T_{1Ni}} \qquad (29)$$

En effet, lorsqu'on mesure le temps de relaxation nucléaire spin-réseau, on retourne l'aimantation nucléaire totale par un "pulse π", ce qui se traduit pour les paramètres de température Zeeman nucléaires α_{Ni} par :

$$\alpha_{Ni} = -\sigma_o \quad \forall\, i \,,$$

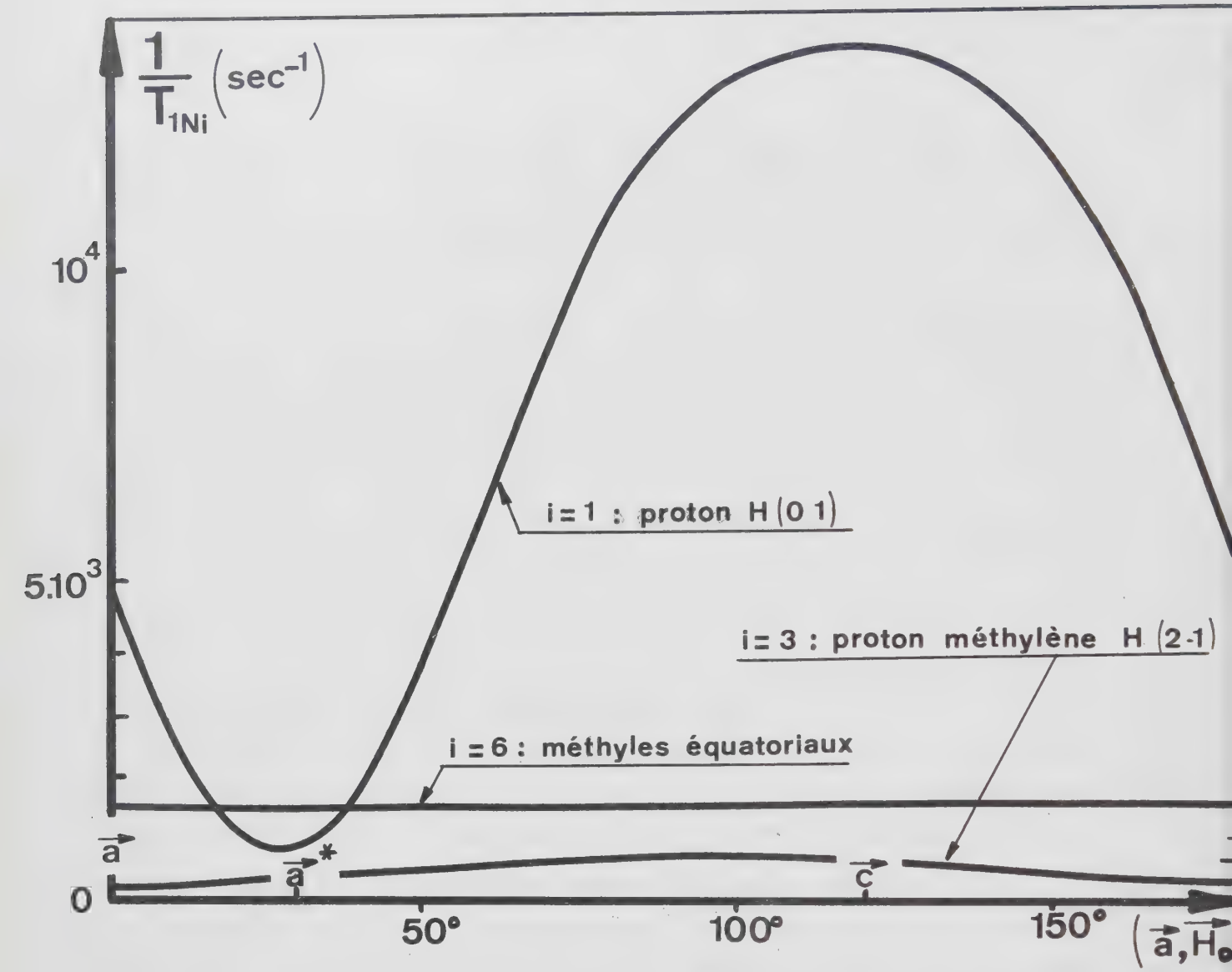
où $\sigma_o = \frac{1}{kT_o}$ est le paramètre de température du réseau. A partir de cette situation, la grandeur observable, l'aimantation nucléaire totale $M_z(t)$, résulte de la superposition des relaxations des différents "groupes" de protons vers leur état d'équilibre caractérisé par $\alpha_{Ni} = \sigma_o$. Le retour à l'équilibre de l'aimantation $M_z(t)$ ne suit donc pas une simple loi exponentielle, avec une constante de temps unique T_{1N}.

$M_z(t)$ n'est pas non plus une somme d'exponentielles en raison des cross-relaxations nucléaires (21). Les probabilités individuelles de relaxation $\frac{1}{T_{1Ni}}$ associées aux "groupes" de protons Z_{Ni}, calculées d'après la formule (13), peuvent être très différentes les unes des autres, comme le montre la figure 17 a). A titre d'exemple, on voit que si $\vec{H}_o \,//\, \vec{c}$, le proton H(01) relaxe 30 fois plus vite vers les électrons qu'un proton méthylène H(2-1). Pour la même orientation, la constante de cross-relaxation entre ces deux "groupes", calculée d'après (23), n'est pas négligeable : $W_{Z_{N3}Z_{N1}} \simeq 2000\ s^{-1}$ (voir la figure 17 b). On conçoit que dans ce cas les protons H(2-1) du réservoir Z_{N3} relaxent vers les électrons par l'intermédiaire du proton H(01).

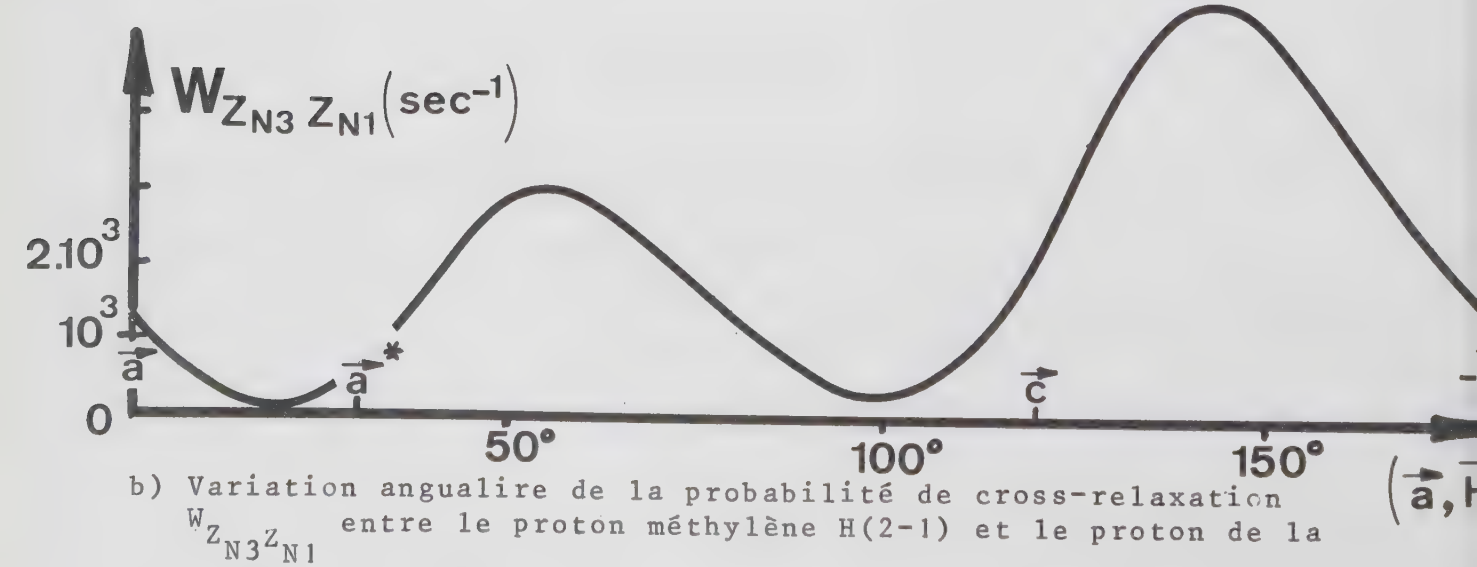
Le retour à l'équilibre des paramètres de température Zeeman α_{Ni} après un "pulse π" est gouverné par le système d'équations couplées (25) qu'il faudrait résoudre en régime dynamique. Toutefois, on peut définir un temps de relaxation global T_{1N} en se restreignant aux temps courts après le "pulse π" de retournement. Alors, les paramètres α_{Ni} sont encore tous voisins de $-\sigma_o$ et donc peu différents entre eux. En première approximation, on peut négliger aux temps courts les termes de cross-relaxation $-W_{Z_{Ni}Z_{Nj}}(\alpha_{Ni}-\alpha_{Nj})$ du système (25) et considérer que les différents "groupes" de protons relaxent indépendemment les uns des autres :

$$\alpha_{Ni}(t) \simeq \sigma_o\left(1-2e^{-\frac{1}{T_{1Ni}}}\right) \quad \text{si } t \ll T_{1Ni},$$

où $\frac{1}{T_{1Ni}}$ est donné par la formule (13). Développons l'exponentielle au 1er ordre en t. On obtient finalement pour l'aimantation nucléaire totale :



a) Variation angulaire des probabilités de relaxation individuelles $\frac{1}{T_{1Ni}}$.

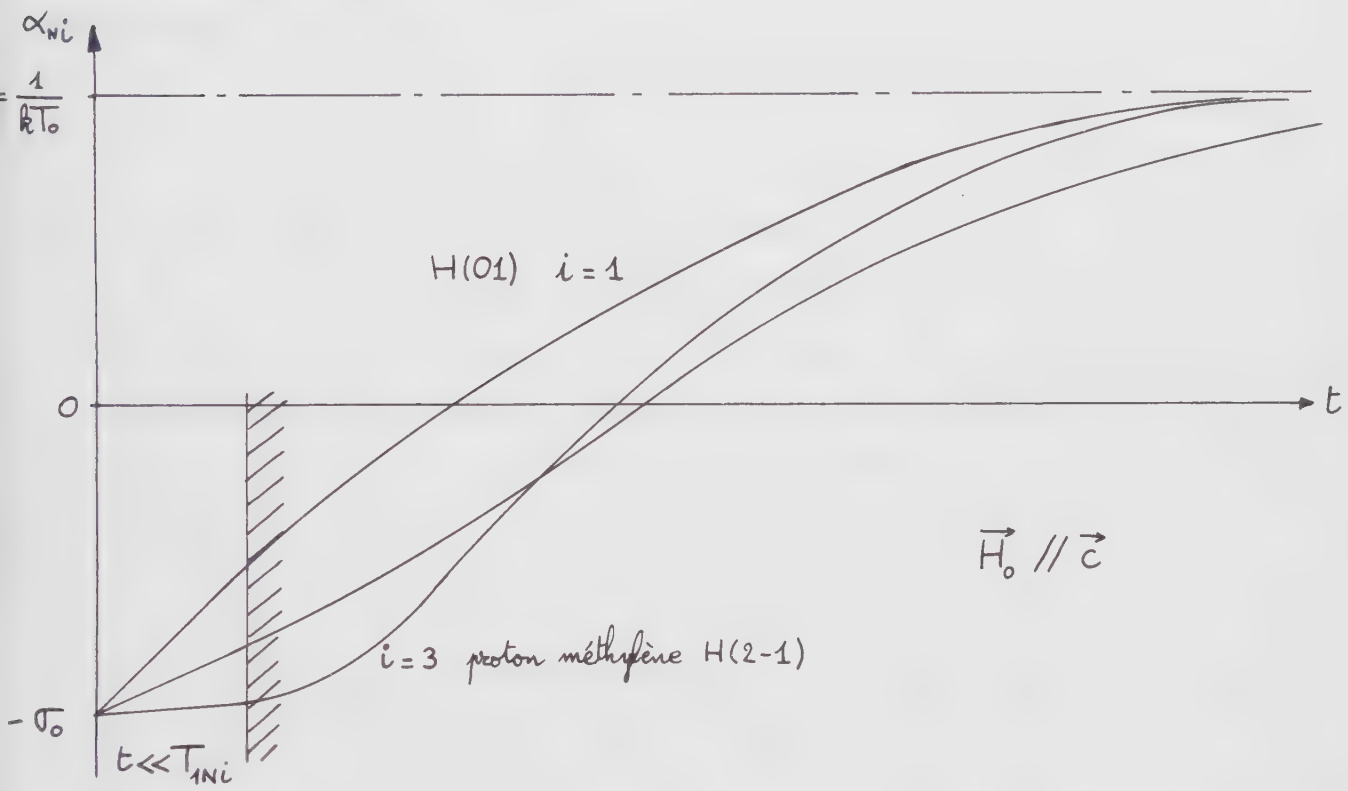


b) Variation angulaire de la probabilité de cross-relaxation $W_{Z_{N3}Z_{N1}}$ entre le proton méthylène H(2-1) et le proton de la liaison hydrogène H(01).

$$M_z(t) \simeq M_o \left(-1 + \frac{2\,t}{\langle T_{1N} \rangle}\right) \text{ si } t << T_{1Ni}$$

où $\frac{1}{\langle T_{1N} \rangle}$ est donné par (29).

Pour les temps plus longs ($t \sim \langle T_{1N} \rangle$), le schéma ci-dessous indique l'allure des courbes de retour à l'équilibre des différents paramètres Zeeman :



En négligeant les phénomènes de cross-relaxation nucléaire pour les temps courts après le "pulse π" de retournement, nous retrouvons le même résultat qu'en introduisant un seul réservoir Zeeman contenant tous les protons de l'échantillon (6) : la probabilité de relaxation $\frac{1}{T_{1N}}$ de l'aimantation nucléaire totale est la moyenne des probabilités individuelles $\frac{1}{T_{1Ni}}$ de relaxation des différents protons.

Pour obtenir une mesure significative de $\frac{1}{T_{1N}}$, il faut opérer juste après le "pulse π" de retournement de l'aimantation, à des temps tels que $t << T_{1Ni}$. Expérimentalement, ceci n'est

qu'imparfaitement réalisé car certains protons relaxent très vite ; ainsi par exemple si $\vec{H}_o // \vec{c}$, $\frac{1}{T_{1N1}} \simeq 14000\ s^{-1}$, ce qui correspond à $T_{1N1} \simeq 70\ \mu s$ (voir la figure 17 a). Cette restriction limite la crédibilité des valeurs expérimentales du temps de relaxation nucléaire $\frac{1}{T_{1N}}$.

1.1.2 - Les différentes approximations.

Différents modèles ont été utilisés pour décrire la relaxation des protons du Tanol :

a) Un premier modèle, dit "mono-électronique" (6), ne faisait intervenir que les interactions hyperfines entre chaque proton μ et l'électron le plus proche, noté ① sur le schéma de la page 63. La probabilité théorique de relaxation qui en résultait était trop faible, comme le montre la figure 18.

b) Pour corriger ce défaut, un second modèle, "multi-électronique", fut réalisé (6) en incluant les interactions de chaque proton μ avec les 10 électrons 2^{nds} voisins notés ② , [2] et △2 sur le schéma de la page 63. Toutefois, ce modèle ne faisait intervenir que les termes d'auto-corrélation électronique (voir la formule il concluait d'ailleurs qu'on pouvait négliger les terme de cross-corrélation. L'accord avec les valeurs expérimentales était meilleur, comme le montre la figure 18.

c) Dans le modèle que nous avons développé au cours de cette étude sont inclus les termes de cross-corrélation qui seront nécessaires pour interpréter l'effet Overhaus

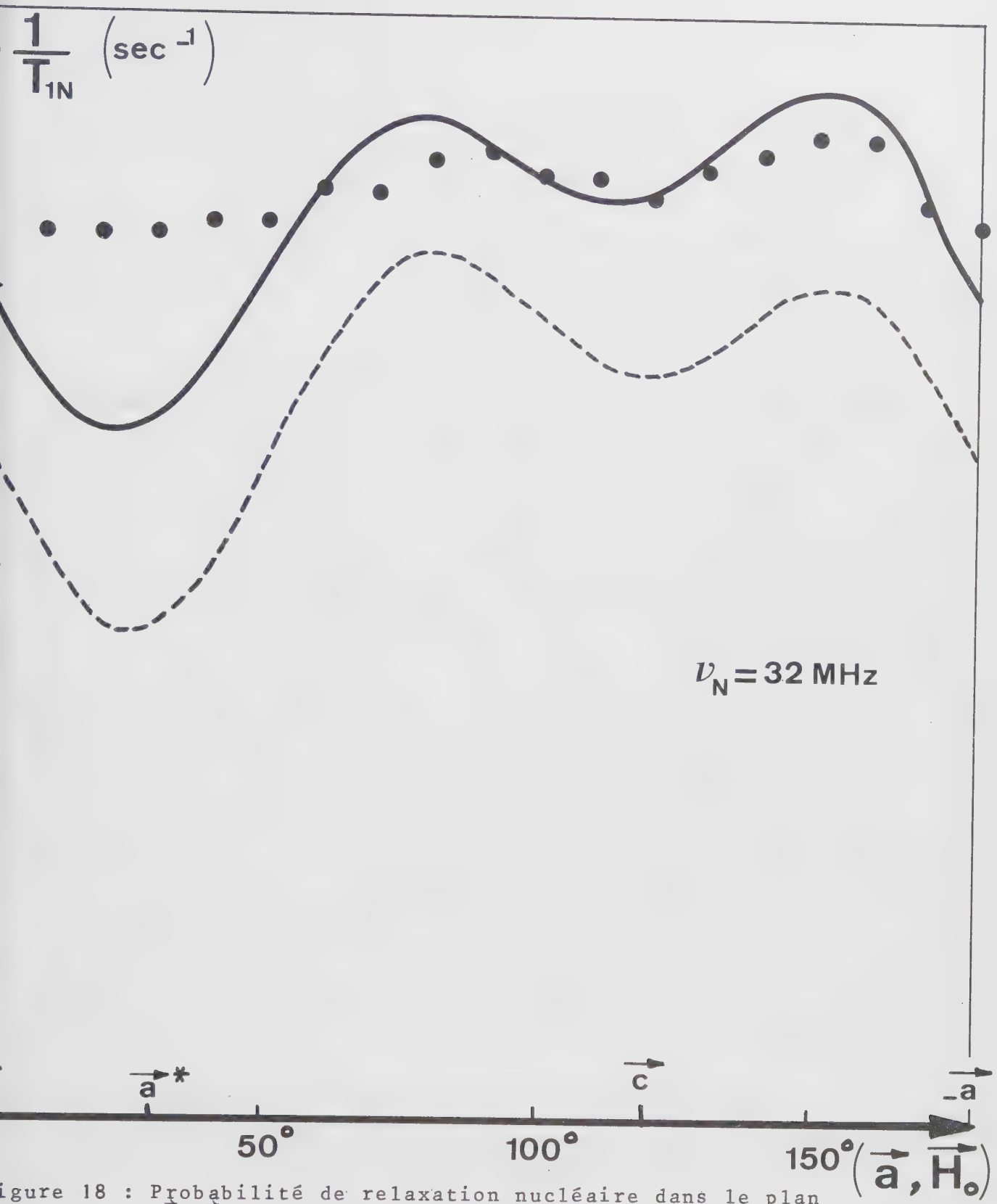


Figure 18 : Probabilité de relaxation nucléaire dans le plan $(\vec{a}, \vec{c})$.

En trait interrompu : modèle "monoélectronique" (a) ;

En trait continu : modèle à 11 électrons sans termes de cross-corrélation (b) (6).

Dans les deux cas, les valeurs des densités spectrales utilisées sont :

$\omega_X \Phi_{oo}(o) = 0,750$ et $\omega_X \Phi_{oo}(\omega_e) = 0,250$ pour $\omega_e = 0,244\ \omega_X$.

Ces termes correspondent à des processus de relaxation à deux électrons prévus par la formule (12). Nous allons maintenant examiner la manière dont ce modèle a été ajusté.

Comme nous nous limitons aux cross-corrélations entre électrons seconds voisins ($\lambda-2 \leqslant \lambda' \leqslant \lambda+2$), nous avons besoin de six valeurs de densités spectrales :

—— les trois valeurs $\Phi^{zz}_{oo}(\omega_N)$, $\Phi^{zz}_{o1}(\omega_N)$ et $\Phi^{zz}_{o2}(\omega_N)$. On les obtient en convoluant les densités spectrales "idéales" par une lorentzienne de demi-largeur $\frac{1}{\tau_c}$. Or la pulsation de Larmor nucléaire ω_N est très faible devant $\frac{1}{\tau_c}$ (en effet on a $\frac{\omega_N}{\omega_X} \simeq 5\ 10^{-4}$ et nous verrons que $\tau_c < \frac{100}{\omega_X}$; donc $\omega_N << \frac{1}{\tau_c}$). Par suite $\Phi^{zz}_{\lambda\lambda'}(\omega_N) \simeq \Phi^{zz}_{\lambda\lambda'}(o)$. Ces fonctions dépendent du paramètre ajustable τ_c.

—— les trois valeurs $\Phi^{+-}_{oo}(\omega_e)$, $\Phi^{+-}_{o1}(\omega_e)$ et $\Phi^{+-}_{o2}(\omega_e)$. La mesure du temps de relaxation T_{1N} est effectuée à une fréquence suffisamment haute ($\frac{\omega_N}{2\pi}$ = 32 MHz, soit $\frac{\omega_e}{\omega_X}$ = 0.244), pour qu'on se trouve dans une région où les $\Phi^{+-}_{\lambda\lambda'}(\omega_e)$ varient peu. Comme la coupure aux temps longs du processus de diffusion n'affecte que la région "divergente" $\omega \to 0$, les valeurs $\Phi^{+-}_{\lambda\lambda'}(\omega_e)$ sont pratiquement indépendantes de τ_c. Nous pouvons donc utiliser directement les résultats de la "diffusivité généralisée" correspondant à une chaîne idéale.

Nous avons représenté sur les figures 19 et 20, les variations angulaires de $\frac{1}{T_{1N}}$ calculées pour différentes valeurs de τ_c. Les calculs ont été effectués pour chacune des trois directions possibles pour la chaîne d'échange. On constate que

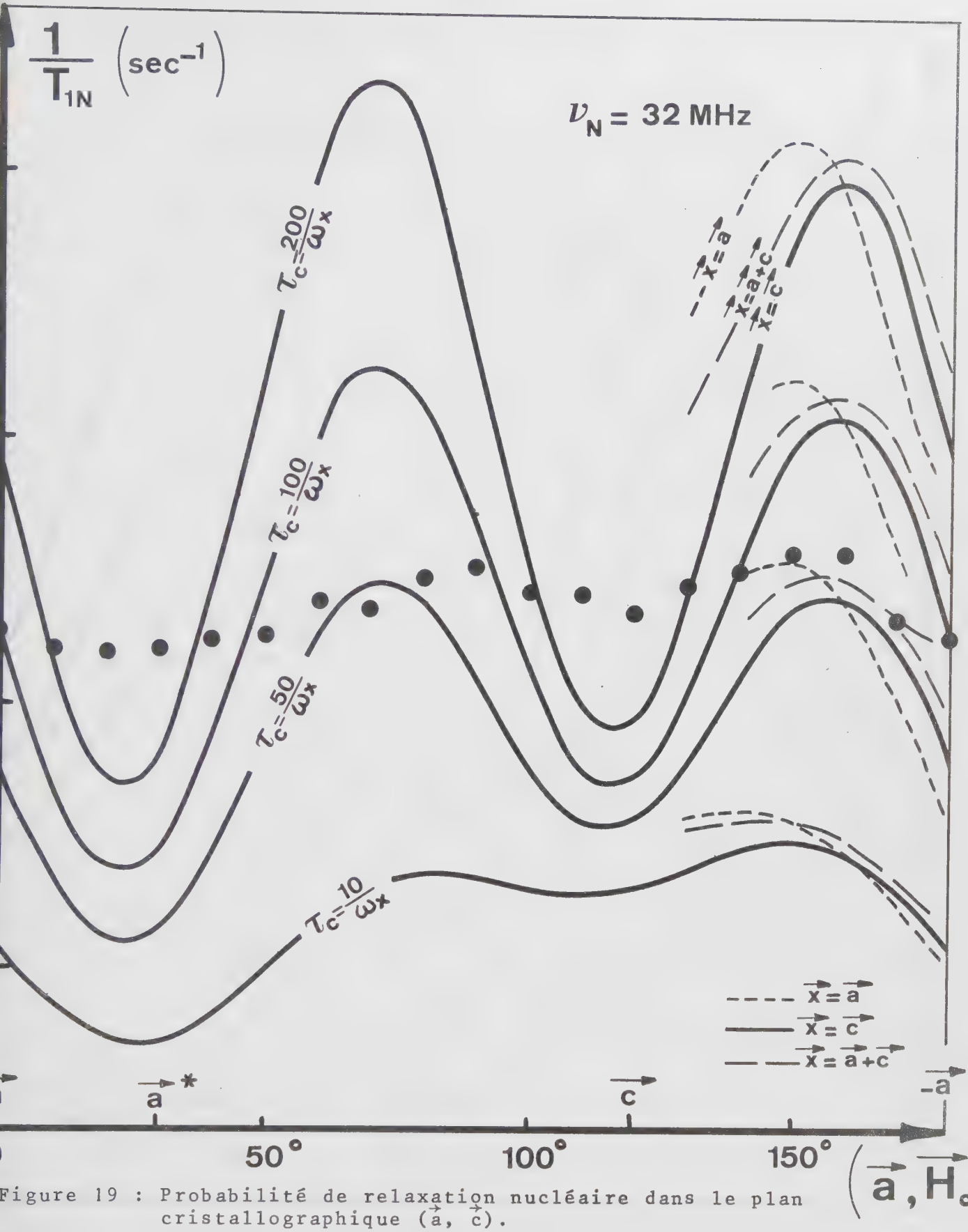


Figure 19 : Probabilité de relaxation nucléaire dans le plan cristallographique ($\vec{a}$, $\vec{c}$).

Les courbes théoriques tiennent compte des relaxations provoquées par les 13 électrons plus proches voisins. Les termes de cross-corrélation entre spins électroniques sont inclus (modèle c) en considérant les 3 directions d'échange possibles.

Différentes valeurs du temps de coupure τ_c ont été essayées. Les valeurs des densités spectrales $\Phi^{+-}_{\lambda\lambda'}(\omega_e)$ sont celles fournies par la méthode de la diffusivité généralisée (18).

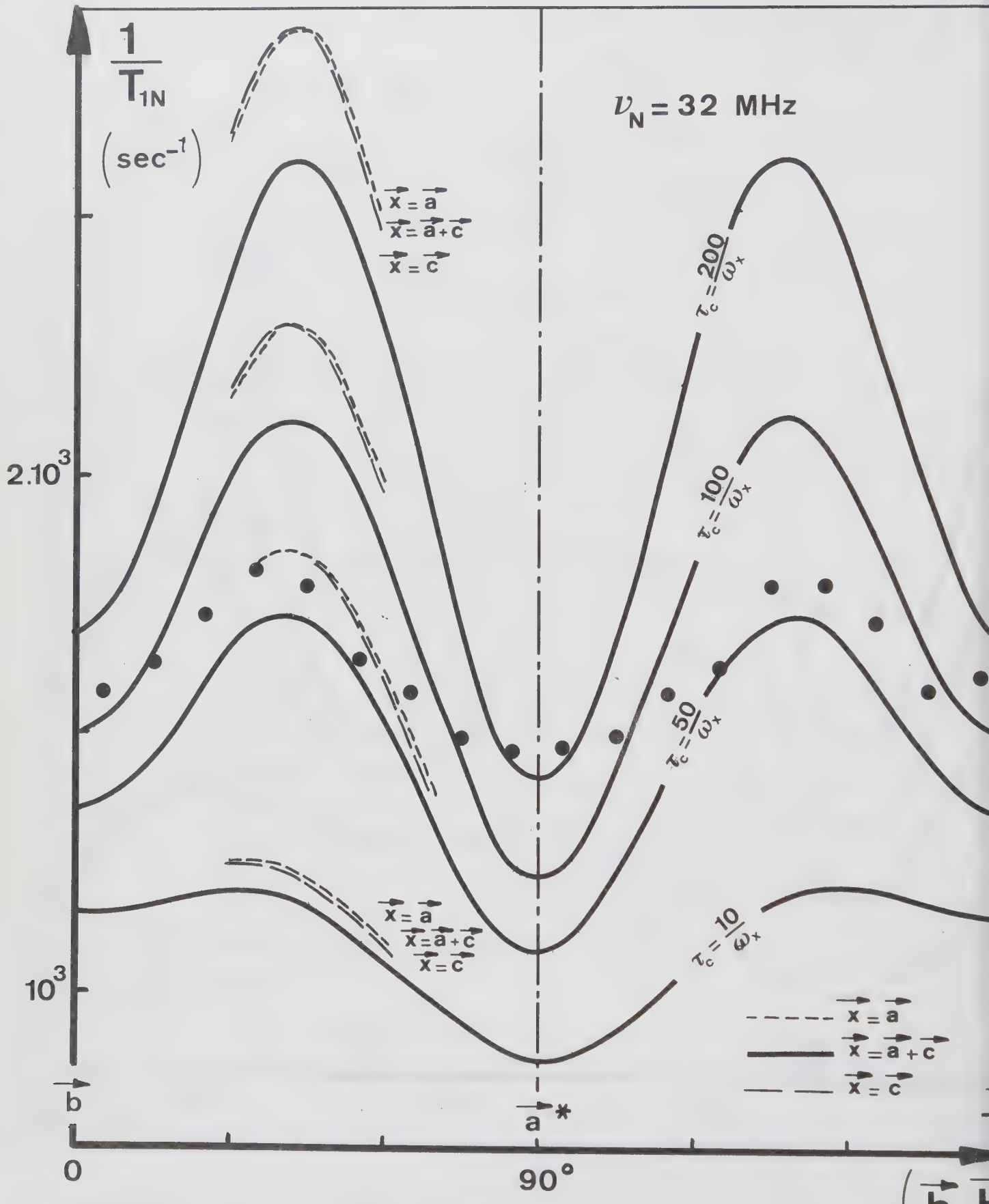


Figure 20 : Probabilité de relaxation nucléaire dans le plan perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$.

Courbes théoriques : voir la figure 19.

- les trois hypothèses de direction de chaîne donnent des courbes très voisines, toutes choses égales par ailleurs (les écarts sont inférieurs à 10 %).
- l'ordre de grandeur de $\frac{1}{T_{1N}}$ est assez bien reproduit pour $\tau_c = \frac{50}{\omega_X}$ à $\frac{100}{\omega_X}$. Mais l'anisotropie est trop importante.
- l'anisotropie de $\frac{1}{T_{1N}}$ est correctement rendue pour $\tau_c = \frac{10}{\omega_X}$ à $\frac{20}{\omega_X}$. Mais alors la valeur de $\frac{1}{T_{1N}}$ est trop faible.

Dans ces conditions, nous avons deux possibilités pour évaluer le temps de coupure τ_c à partir de l'anisotropie de la relaxation nucléaire :

α) Nous nous contentons de l'accord approximatif entre les points expérimentaux et les courbes calculées pour $\tau_c = \frac{50}{\omega_X}$ et nous utilisons cette valeur par la suite.

β) Afin d'améliorer l'accord entre la variation calculée de $\frac{1}{T_{1N}}$ et les points expérimentaux, nous ajustons également les trois valeurs $\Phi^{+-}_{\lambda\lambda'}(\omega_e)$. Pour nous ramener à un seul paramètre ajustable supplémentaire, nous utilisons des valeurs obtenues par homothétie de rapport k à partir des fonctions données par la méthode de la diffusivité généralisée :

$$\Phi^{+-}_{\lambda\lambda'}(\omega_e) = k\ \Phi^{+-DG}_{\lambda\lambda'}(\omega_e).$$

Le meilleur accord avec l'anisotropie expérimentale est obtenu pour $\tau_c = \frac{20}{\omega_X}$ et k = 1,6 (figures 21 et 22). Les valeurs correspondantes des densités spectrales de corrélation électronique sont données dans le tableau II. Dans le cadre de ce modèle, il semble donc que les valeurs des densités spectrales $\Phi^{DG}_{\lambda\lambda'}(\omega)$ issues de la méthode de la diffusivité généralisée sont trop faibles dans la région $\omega \simeq 0{,}25\ \omega_X$.

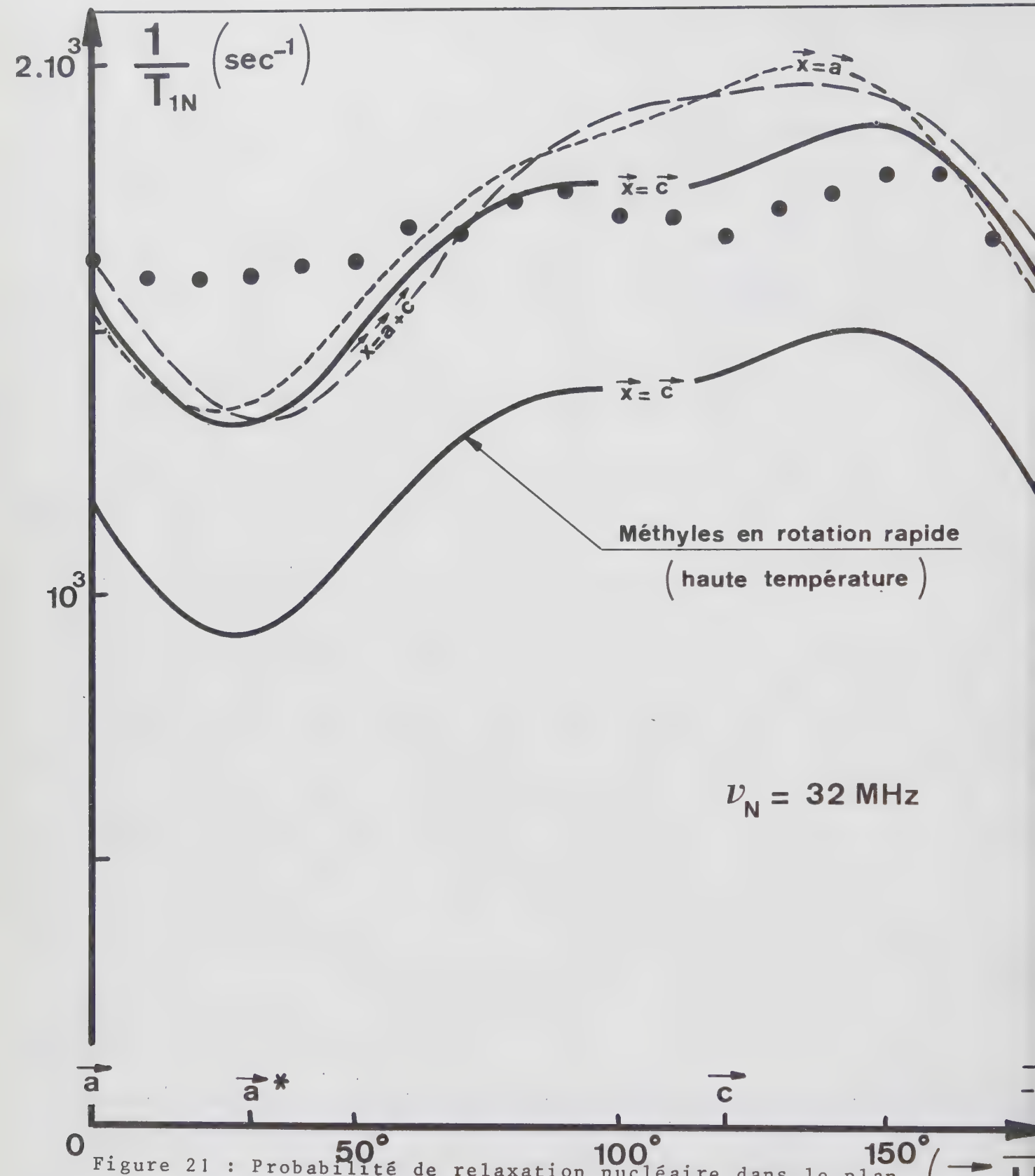


Figure 21 : Probabilité de relaxation nucléaire dans le plan cristallographique ($\vec{a}$, $\vec{c}$)

Les courbes théoriques ont été calculées en utilisant le même modèle que pour la figure 19 ;

- la valeur du temps de coupure est $\tau_c = \frac{20}{\omega_x}$;
- les valeurs des densités spectrales $\Phi^{+-}_{\lambda\lambda'}{}^{x}(\omega_e)$ ont également été ajustées : on a pris 1,6 fois les valeurs données par la méthode de la diffusivité généralisée (18).

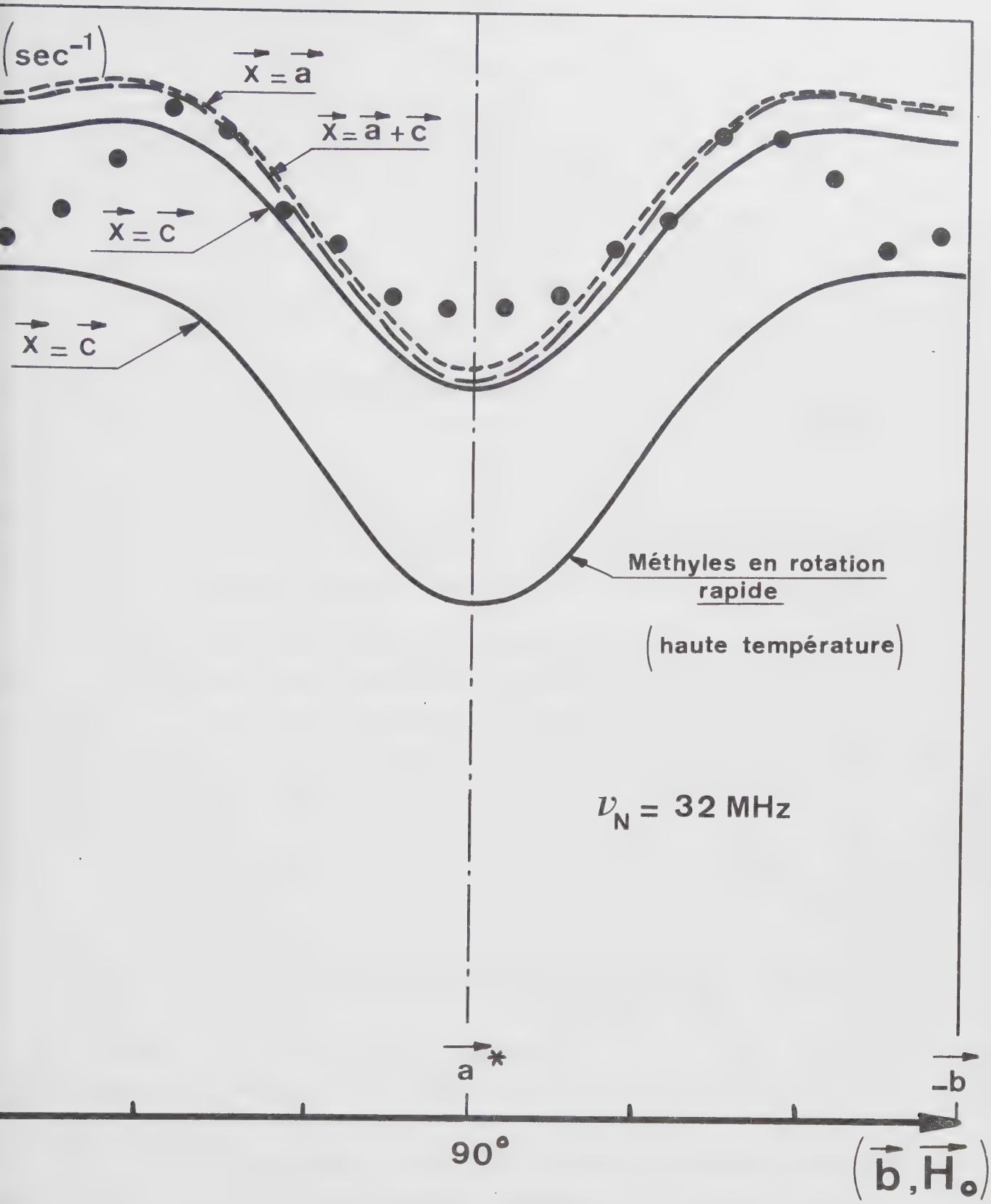


Figure 22 : Probabilité de relaxation nucléaire dans le plan perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$.

Courbes théoriques : voir la figure 21 ; mêmes paramètres.

Tableau II

	$\omega_X \Phi^{zz}_{\lambda\lambda'}(o)$	$\omega_X \Phi^{+-}_{\lambda\lambda'}(0,244\ \omega_X)$
$\lambda' = \lambda$	0,544	0,341
$\lambda' = \lambda \pm 1$	0,426	0,157
$\lambda' = \lambda \pm 2$	0,354	0,059

$\frac{\omega_N}{2\pi}$ = 32 MHz, soit $\omega_e = 0,244\ \omega_X$. Les valeurs $\Phi^{zz}_{\lambda\lambda'}(o)$ correspondent au temps de coupure $\tau_c = \frac{20}{\omega_X}$. Les valeurs $\Phi^{+-}_{\lambda\lambda'}(\omega_e)$ valent 1,6 fois les valeurs obtenues par la méthode de diffusivité généralisée.

On constate que tous les modèles prévoient une anisotropie de la relaxation nucléaire plus marquée que celle qu'on observe expérimentalement, avec notamment pour $\vec{H}_o // \vec{a}^*$ une probabilité de relaxation $\frac{1}{T_{1N}}$ sensiblement plus faible que pour les autres orientations de $\vec{H}_o$. Remarquons sur la figure 17 a) que cette direction correspond à des probabilités individuelles de relaxation relativement homogènes (à un facteur 2 près) ; par contre, pour les autres orientations, le proton de la liaison hydrogène se détache nettement des autres en relaxant 20 à 30 fois plus rapidement. Cette particularité pourrait être à l'origine d'une erreur systématique lorsqu'on mesure l'anisotropie de $\frac{1}{T_{1N}}$.

1.2 - La variation du temps de relaxation T_{1N} en fonction du champ magnétique (20).

Le temps de relaxation a été mesuré sur une poudre de Tanol en fonction du champ magnétique entre 1 kG et 23 kG. On observe une augmentation de $\frac{1}{T_{1N}}$ vers les bas champs. Ce phénomène caractéristique des systèmes unidimensionnels est dû à l'accroissement rapide des densités spectrales $\Phi_{\lambda\lambda'}(\omega_e)$ lorsque $\omega_e \to 0$ (Cf. figure 15).

La probabilité de relaxation nucléaire $\frac{1}{T_{1N}}$ a été calculée en fonction du champ magnétique pour différentes valeurs du temps de coupure τ_c. Le calcul était effectué dans l'approximat

du modèle à 11 électrons non corrélés (modèle b). Les points expérimentaux indiquent que $\tau_c \sim \frac{50}{\omega_X}$. Cette valeur est sensiblement plus élevée que la valeur déterminée à partir de l'anisotropie de $\frac{1}{T_{1N}}$ dans le cadre du modèle c.

Les deux méthodes de détermination du temps de coupure τ_c conduisent donc à deux valeurs sensiblement différentes :

$\tau_c = \frac{20}{\omega_X}$ d'après l'anisotropie de $\frac{1}{T_{1N}}$.

$\tau_c = \frac{50}{\omega_X}$ à partir de la dépendance en champ de $\frac{1}{T_{1N}}$ mesuré sur une poudre.

Nous utiliserons successivement ces deux valeurs dans les calculs de l'effet Overhauser.

2 - L'effet Overhauser.

Nous avons maintenant tous les éléments pour interpréter les formes des signaux Overhauser obtenus dans le Tanol. Dans un premier temps, nous discuterons et confronterons à l'expérience les prévisions des différents modèles. Par la suite, nous tenterons d'expliquer les signaux de RMN fortement asymétriques observés pour certaines orientations du champ magnétique. Enfin nous prévoierons un effet de variation du signal polarisé en fonction de la température.

2.1 - Confrontation des différents modèles avec l'expérience. Détermination de la direction d'échange.

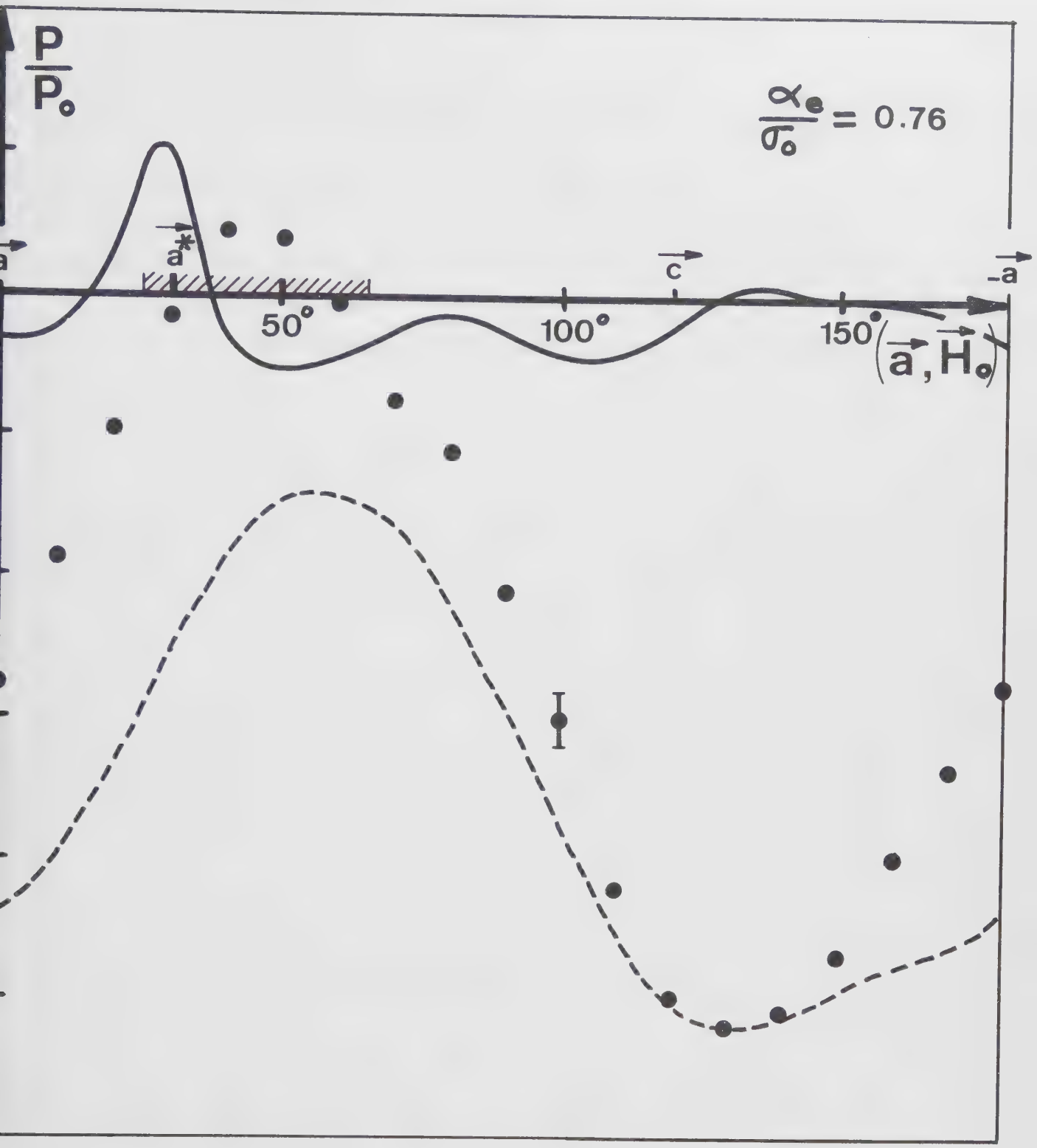
Alors que les modèles à un ou plusieurs réservoirs étaient équivalents pour interpréter la relaxation nucléaire dans les conditions où nous nous sommes placés (temps courts), nous allons voir qu'il n'en est pas de même pour l'effet Overhauser.

a) Un seul réservoir Zeeman nucléaire.

Cette approximation a été étudiée dans la thèse de F. FERRIEU (6). Nous ne discutons ici que le modèle "multi-électronique" à 11 électrons non corrélés, car il est a priori plus précis que le modèle "monoélectronique" et donne de meilleures prévisions pour la relaxation nucléaire (figure 18). La variation angulaire du rapport de polarisation $\frac{P}{P_o}$ donnée par ce modèle est présentée sur la figure 23. Le paramètre de saturation : $\frac{\alpha_e}{\sigma_o} = 0,76$ a été ajusté pour obtenir le maximum de polarisation observé expérimentalement : $\frac{P}{P_o} = -26$. La position de ce maximum est correctement prévue : $(\vec{a}, \vec{H}_o) = 130°$. Une autre orientation intéressante est $(\vec{a}, \vec{H}_o) = 40°$, elle correspond à un extrémum légèrement positif de $\frac{P}{P_o}$. On observe également autour de cette direction, sur une largeur d'environ 30°, un signal polarisé de forme complexe. Nous désignerons par la suite cette région par "zone complexe". La direction $\vec{a}$ commune aux deux plans explorés fait partie de cette zone. Le rapport de polarisation calculé pour l'orientation $(\vec{a}, \vec{H}_o) = 40°$, est $\frac{P}{P_o} = -10$, alors qu'on obtient expérimentalement $\frac{P}{P_o} = +2$.

b) 6 (ou 10) réservoirs indépendants.

Dans cette hypothèse on néglige les cross-relaxations nucléaire-nucléaire. Ce modèle n'a été développé que dans l'approximation monoélectronique (9). La variation angulaire correspondante de $\frac{P}{P_o}$ est également représentée sur la figure 2 avec le même paramètre de saturation que précédemment. Dans la "zone complexe", l'accord avec l'expérience est meilleur : ce modèle donne $\frac{P}{P_o} \simeq +5$ pour $(\vec{a}, \vec{H}_o) = 40°$. Il semble donc que, pour cette orientation, l'hypothèse de 6 réservoirs indépendants soit proche de la réalité. Mais dans la direction



igure 23 : Augmentation de polarisation nucléaire dans le plan cristallographique ($\vec{a}$, $\vec{c}$).

En trait interrompu : modèle à un seul réservoir (6);
En trait continu : modèle à 6 réservoirs indépendants (9).

Dans les deux cas, les valeurs des densités spectrales utilisées sont :

$\omega_X \Phi_{oo}(o) = 1,56$ et $\omega_X \Phi_{oo}(\omega_e) = 0,52$ pour $\omega_e = 0,0335\ \omega_X$.

du maximum de polarisation, la valeur calculée est $\frac{P}{P_o} \simeq 0$, en net désaccord avec la mesure, $\frac{P}{P_o} = -26$.

Si le comportement réel du système étudié est conforme à l'un des deux modèles précédents (a ou b), il est possible d'extrapoler les résultats expérimentaux et d'en tirer la polarisation $\left.\frac{P}{P_o}\right)_\infty$ à puissance de saturation P_s infinie. En effet, on peut montrer dans les deux cas que :

$$\frac{P}{P_o} - 1 = \left(1 - \frac{\alpha_e}{\sigma_o}\right)\rho \qquad (30),$$

d'où en tenant compte de (6), $\frac{P_o}{P-P_o} = \frac{1}{\rho}\left(1 + \frac{a}{P_s}\right)$,

où a et ρ sont des constantes. En portant $\frac{P_o}{P-P_o} = f\left(\frac{1}{P_s}\right)$, on devrait donc obtenir une droite d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{\rho} = \left.\frac{P_o}{P-P_o}\right)_\infty$. C'est ce qui a été fait sur la figure 24, pour la direction de polarisation maximum, dans laquelle le signal polarisé est apparemment simple. Malgré la courbure positive du graphe expérimental, il est possible de tracer une droite en se restreignant aux puissances de saturation les plus élevées : $9\ W \leqslant P_s \leqslant 13\ W$. L'extrapolation à puissance infinie donne $\left.\frac{P}{P_o}\right)_\infty = -70 \pm 10$.

Le modèle à un réservoir prévoit $\left.\frac{P}{P_o}\right)_\infty = -110$.

Le modèle à 6 réservoirs indépendants prévoit $\left.\frac{P}{P_o}\right)_\infty = -3$.

Il ressort de l'étude des deux cas extrêmes a) et b) que les réservoirs Zeeman ne sont ni très fortement couplés entre eux ni indépendants les uns des autres. Il est donc nécessaire de tenir compte quantitativement des cross-relaxations nucléaire-nucléaire et d'utiliser le modèle "complet" que nous avons développé.

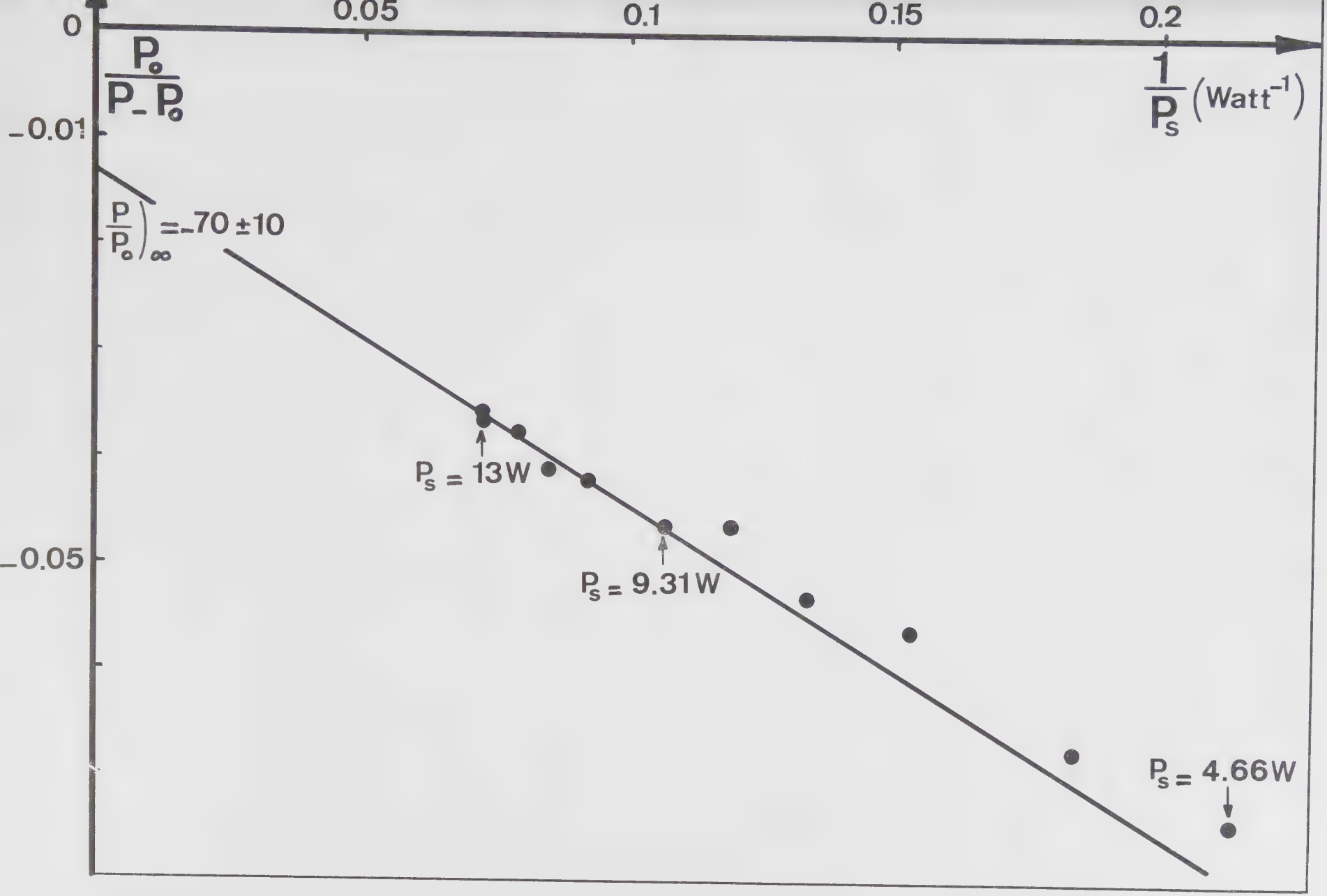


Figure 24 : Extrapolation des valeurs expérimentales de polarisation vers les puissances de saturation infinies.

c) Modèle "complet" : 6 (ou 10) réservoirs interconnectés + cross-corrélations électroniques.

Rappelons que dans ce modèle, on obtient les différentes polarisations nucléaires en résolvant un système linéaire de 6 (ou 10) équations (Cf. paragraphe IV-A-5). De plus, nous tenons compte maintenant des cross-corrélations entre spins électroniques situés sur une même chaîne d'échange. Il y a donc trois possibilités à essayer :

$\vec{X} = \vec{a}$

$\vec{X} = \vec{c}$

$X = \vec{a} + \vec{c}$, où $\vec{X}$ est la direction des chaînes.

Dans chaque cas, nous effectuons les calculs avec les deux valeurs du temps de coupure τ_c que nous avons obtenues précédemment :

$\tau_c = \frac{20}{\omega_X}$

$\tau_c = \frac{50}{\omega_X}$. Ces valeurs conduisent aux densités spectrales suivantes :

Tableau III

	$\tau_c = \frac{20}{\omega_X}$		$\tau_c = \frac{50}{\omega_X}$	
	$\omega_X \Phi^{zz}_{\lambda\lambda'}(o)$	$\omega_X \Phi^{+-}_{\lambda\lambda'}(\omega_e)$	$\omega_X \Phi^{zz}_{\lambda\lambda'}(o)$	$\omega_X \Phi^{+-}_{\lambda\lambda'}(\omega_e)$
$\lambda' = \lambda$	0,544	0,489	0,815	0,549
$\lambda' = \lambda \pm 1$	0,426	0,370	0,696	0,429
$\lambda' = \lambda \pm 2$	0,354	0,297	0,618	0,352

$\frac{\omega_N}{2\pi} = 4{,}4$ MHz, soit $\frac{\omega_e}{\omega_X} = 0{,}0335$.

Nous avons tracé sur les figures 25 à 28 la polarisation nucléaire totale $\frac{P}{P_o}$ calculée en fonction de l'orientation du champ magnétique, dans les plans $(\vec{a}, \vec{c})$ et perpendiculaire à $\vec{c}$. Nous avons également porté sur ces figures les résultats expérimentaux. On constate que les trois hypothèses pour la direction de la chaîne donnent des résultats différents :

—— pour $\vec{X} = \vec{a}$ et $\vec{X} = \vec{a}+\vec{c}$, le rapport de polarisation $\frac{P}{P_o}$ ne devient jamais positif ; le désaccord dans le plan perpendiculaire à $\vec{c}$ est flagrant.

—— par contre pour $\vec{X} = \vec{c}$, l'anisotropie expérimentale est correctement reproduite dans les deux plans explorés.

Ainsi l'anisotropie de la polarisation totale semble indiquer que la direction des chaînes correspond à l'axe $\vec{c}$.

Ce résultat est valable aussi bien pour $\tau_c = \frac{20}{\omega_X}$ (figures 25 et 26) que pour $\tau_c = \frac{50}{\omega_X}$ (figures 27 et 28). La valeur choisie pour τ_c a peu d'influence sur la polarisation calculée. Ainsi notre conclusion n'est pas affectée par l'incertitude sur τ_c.

Les courbes théoriques précédentes ont été obtenues en ajustant le paramètre de saturation $\frac{\alpha_e}{\sigma_o}$. On constate que la variation de $\frac{P}{P_o}$ en fonction de ce paramètre s'écarte peu d'une loi linéaire du type (30), ceci pour les trois hypothèses de direction d'échange. La meilleure valeur est $\frac{\alpha_e}{\sigma_o} = 0.8$. Or à partir des paramètres de la cavité (1,6 Gauss^2/Watt), de la puissance hyperfréquence utilisée (P_s = 13 W) et du produit $T_{1e}\ T_{2e} = 2.2\ 10^{-16} s^2$, la formule (6) donne $\frac{\alpha_e}{\sigma_o} \simeq 0,4$. La saturation déduite de nos mesures ($\frac{\alpha_e}{\sigma_o} = 0,8$ => 20 %) est inférieure à ce qu'on pouvait espérer ($\frac{\alpha_e}{\sigma_o} = 0,4$ => 60 %). Il semble donc que le champ H_1 à l'intérieur de l'échantillon soit plus faible que prévu.

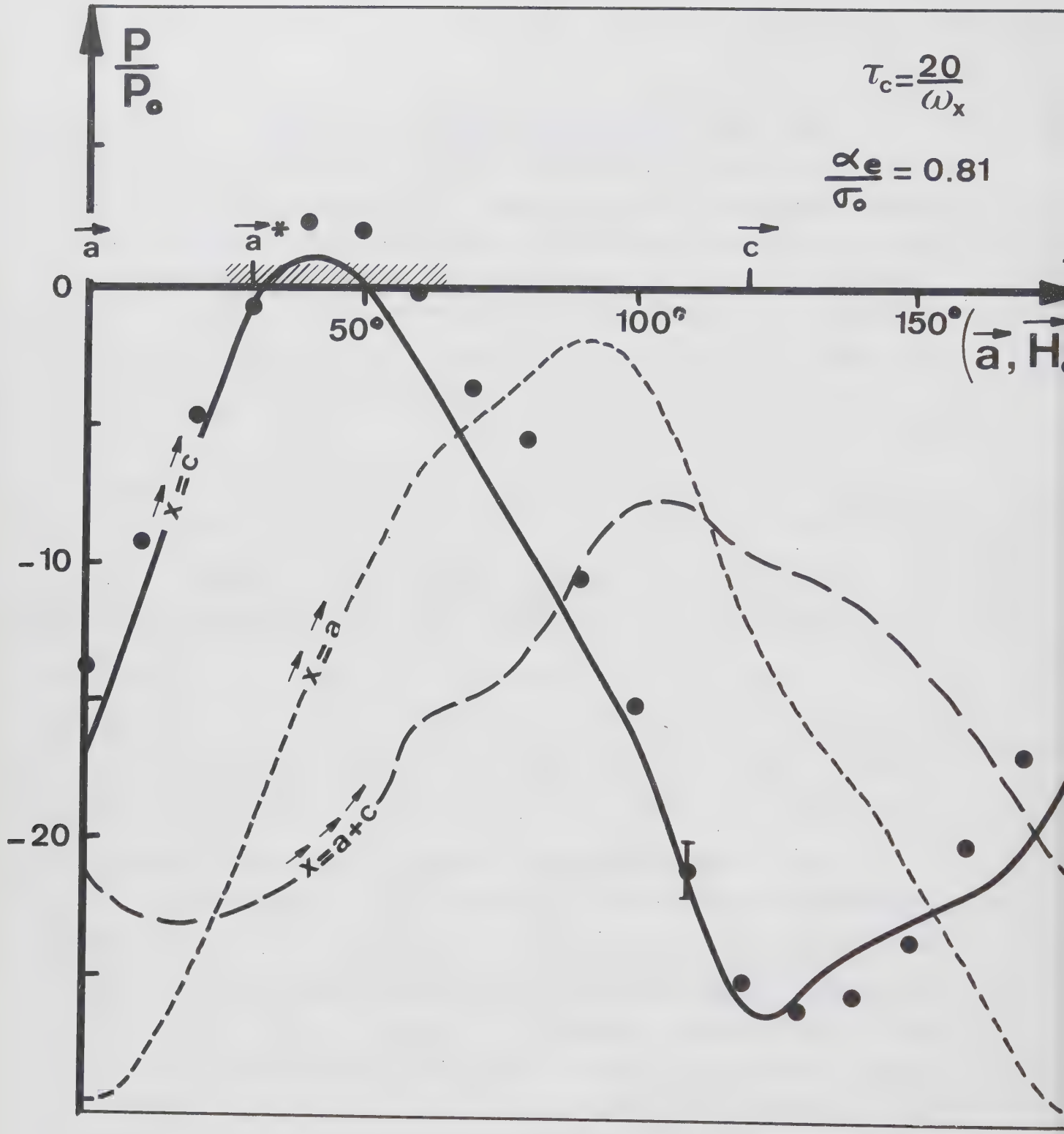


Figure 25 : Augmentation de polarisation nucléaire dans le plan cristallographique $(\vec{a}, \vec{c})$.

Les courbes théoriques correspondent au modèle "complet" : 6 réservoirs interconnectés + cross-corrélations électroniques. On a essayé les 3 directions d'échange possibles.

La valeur du temps de coupure, $\tau_c = \frac{20}{\omega_X}$, a été déterminée à partir de l'anisotropie de la relaxation nucléaire.

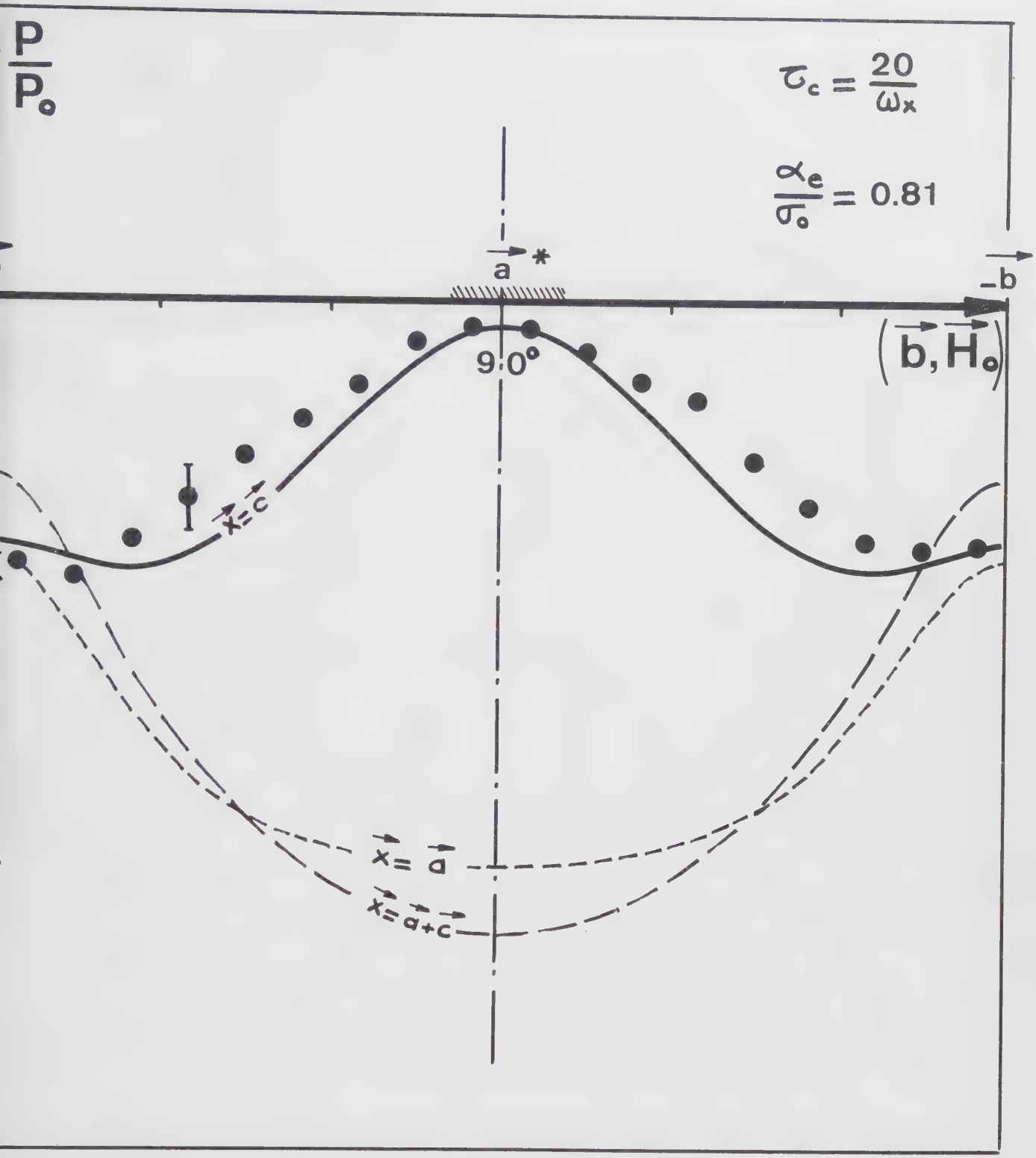


Figure 26 : Augmentation de polarisation dans le plan perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$.

Courbes théoriques : voir la figure 25 ; mêmes paramètres.

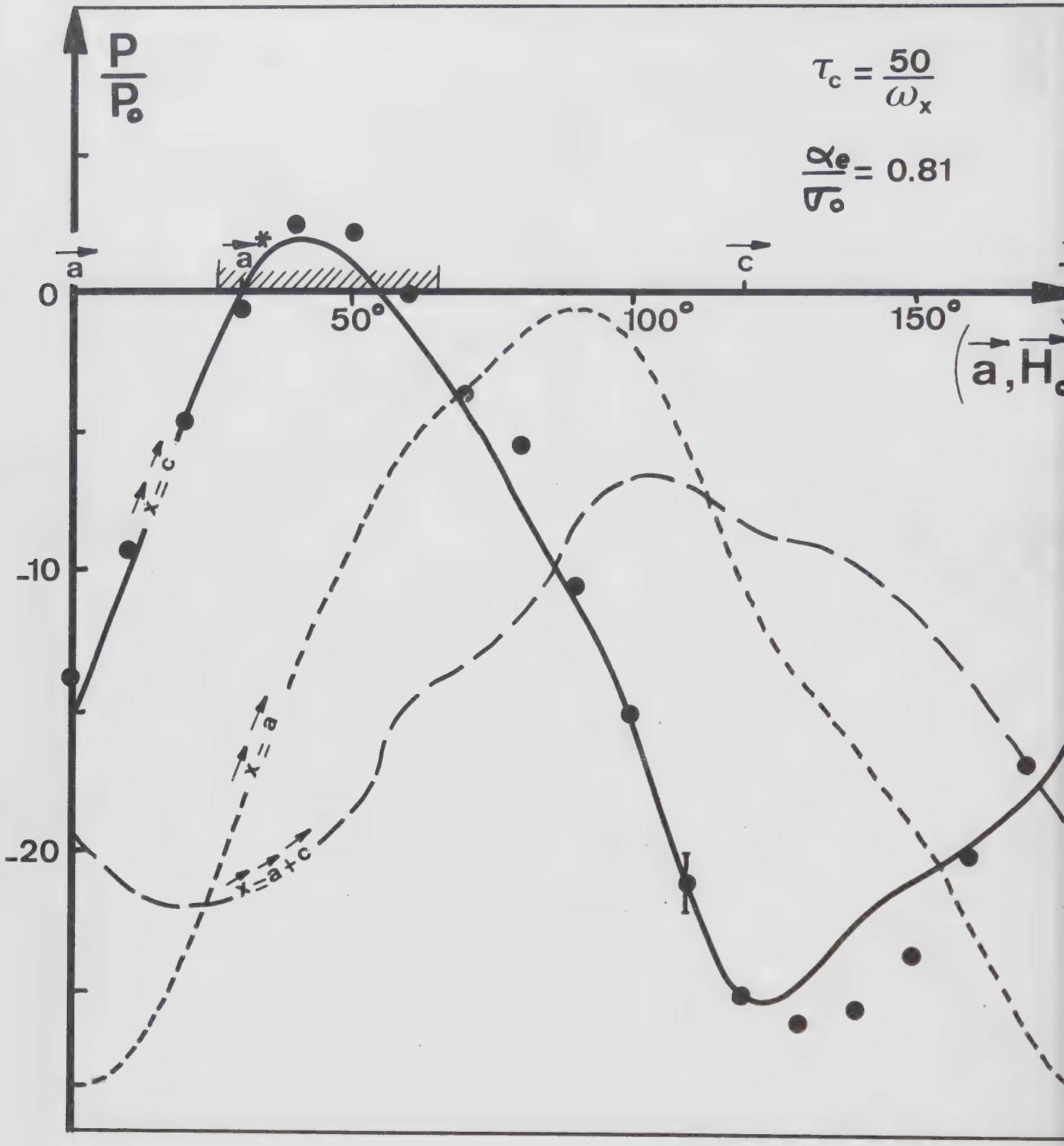
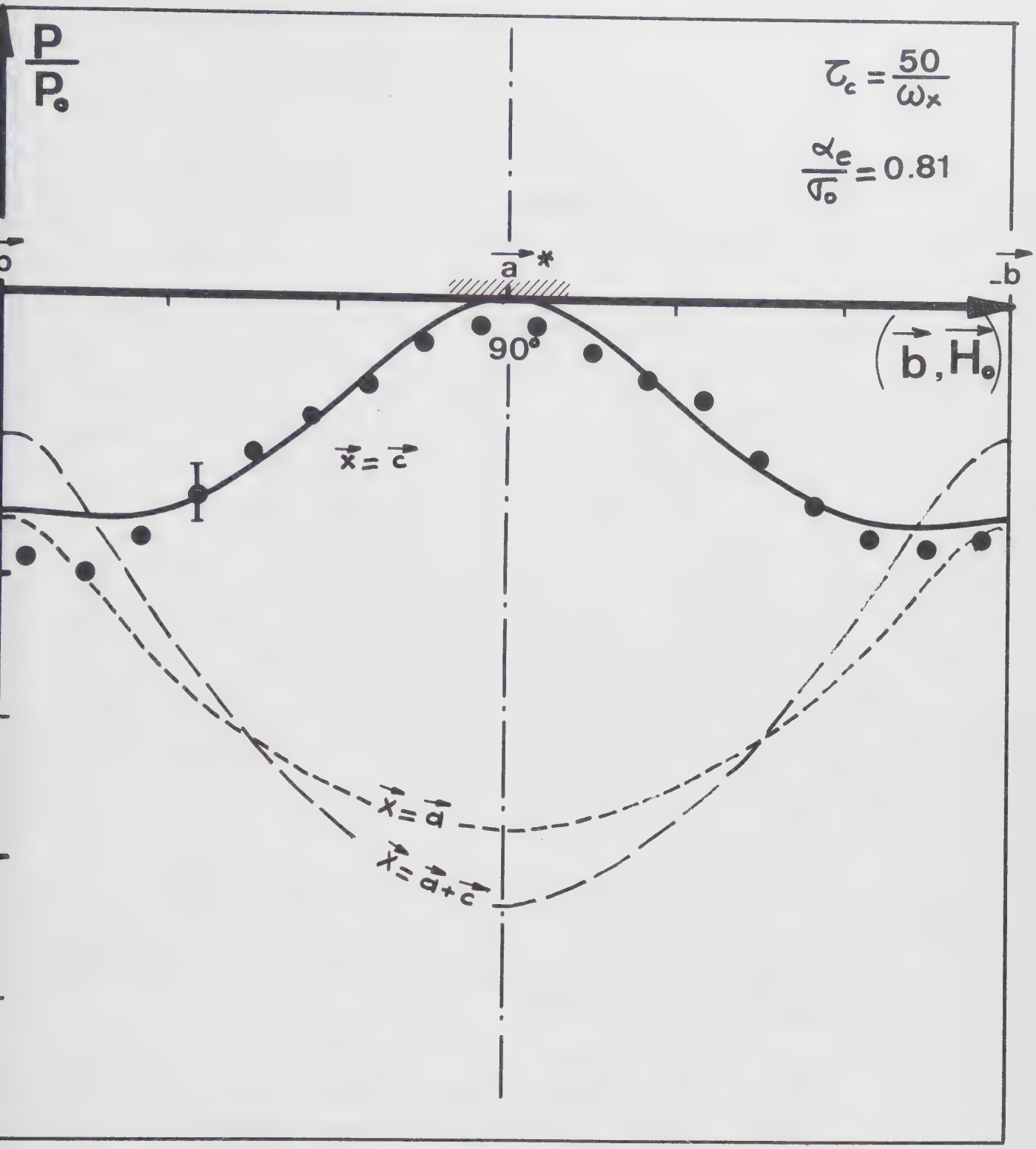


Figure 27 : Augmentation de polarisation dans le plan $(\vec{a}, \vec{c})$.
Courbes théoriques : voir la figure 25.
La valeur du temps de coupure utilisée ici, $\tau_c = \frac{50}{\omega_X}$, a été déterminée à partir de la dépendance en champ de $\frac{1^X}{T_{1N}}$.



igure 28 : Augmentation de polarisation dans le plan perpendiculaire à $\vec{c}$.

Courbes théoriques : voir la figure 27 ; mêmes paramètres.

A saturation absolue, le modèle prévoit que $\left.\frac{P}{P_o}\right)_\infty = -160$ dans la direction du maximum. Ceci est assez différent de la valeur obtenue par extrapolation linéaire à partir des points expérimentaux : $\left.\frac{P}{P_o}\right)_\infty = -70 \pm 10$. Nous verrons par la suite que pour cette orientation les températures Zeeman peuvent différer d'un facteur 2 (figure 33). Les cross-relaxations entre réservoirs de températures différentes sont peut-être à l'origine de la courbure positive du graphe de la figure 24. En raison de cette courbure, l'extrapolation vers les puissances infinies paraît peu fiable, même dans le cas le plus favorable d'un signal polarisé apparemment simple.

Après avoir considéré la polarisation globale $\frac{P}{P_o}$, examinons les polarisations individuelles. Nous verrons que seule l'hypothèse $\vec{X} = \vec{c}$ donne à nouveau des prévisions en accord avec l'expérience et permet d'expliquer les signaux de forme complexe. Rappelons que les signaux observés dans la "zone complexe" semblent provenir de la superposition d'une raie positive large et d'une raie négative étroite (figures 10 et 11).

Les paramètres de températures $\frac{\alpha_{Ni}}{\sigma_o}$ des différents réservoirs ont été tracés en fonction de l'orientation du champ magnétique, pour chaque hypothèse de direction de chaîne (figures 29 à 34).

— Pour $\vec{X} = \vec{a}$ (figures 29 et 30) et $\vec{X} = \vec{a} + \vec{c}$ (figures 31 et 32), il n'apparaît aucune température positive dans la "zone complexe". Ces deux hypothèses sont donc infirmées.

— Pour $\vec{X} = \vec{c}$ (figures 33 et 34), les paramètres α_{N5} et α_{N6} des méthyles deviennent positifs dans la "zone complexe".

L'estimation des seconds moments correspondants σ_5^2 et σ_6^2, d'après la formule (24), indique que les raies des méthyles sont relativement larges dans cette zone (figure 35). Il doit

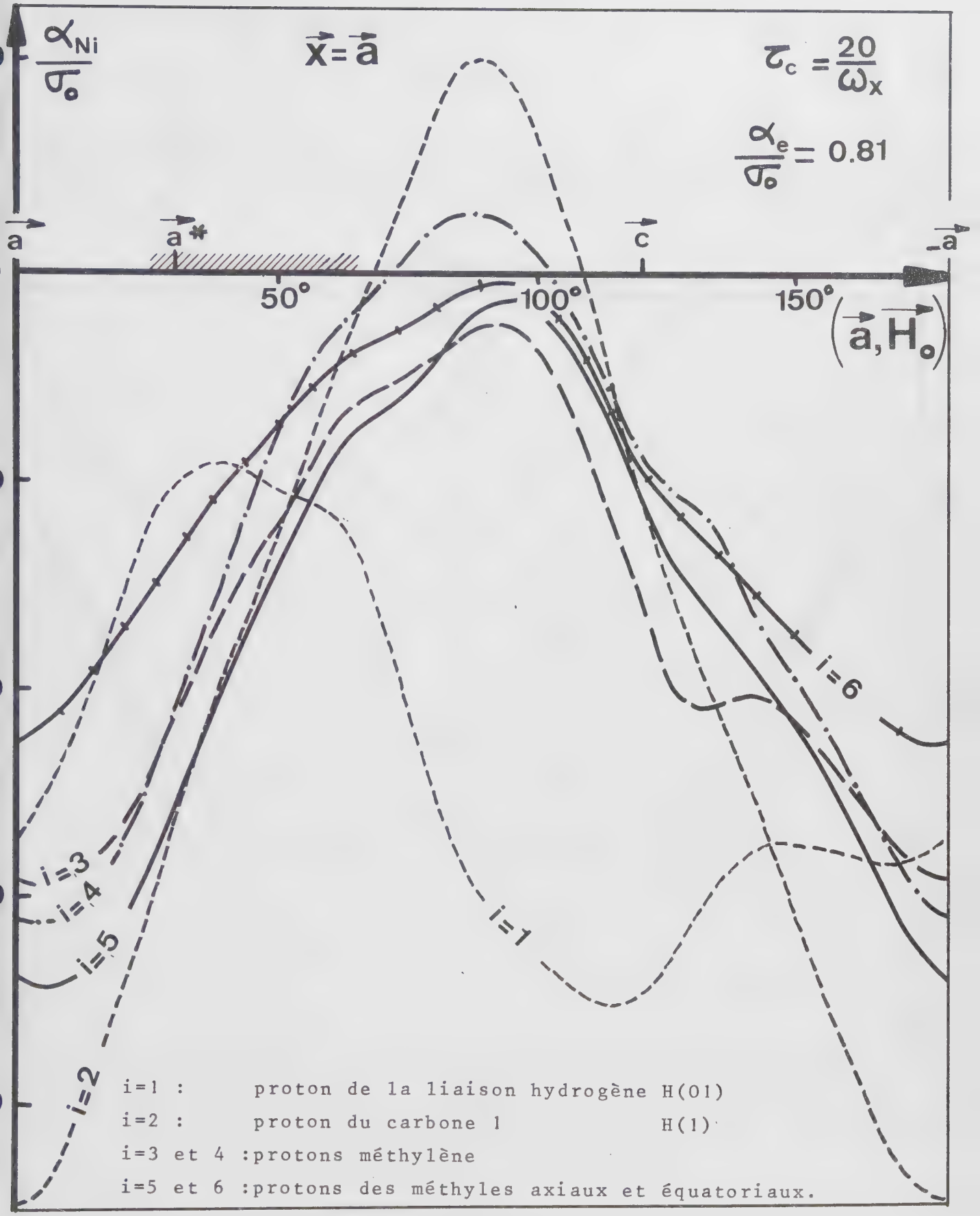


Figure 29 : Variation angulaire des polarisations nucléaires individuelles dans le plan $(\vec{a}, \vec{c})$.

Le modèle est celui de la figure 25. La direction d'échange est supposée parallèle à l'axe cristallographique $\vec{a}$.

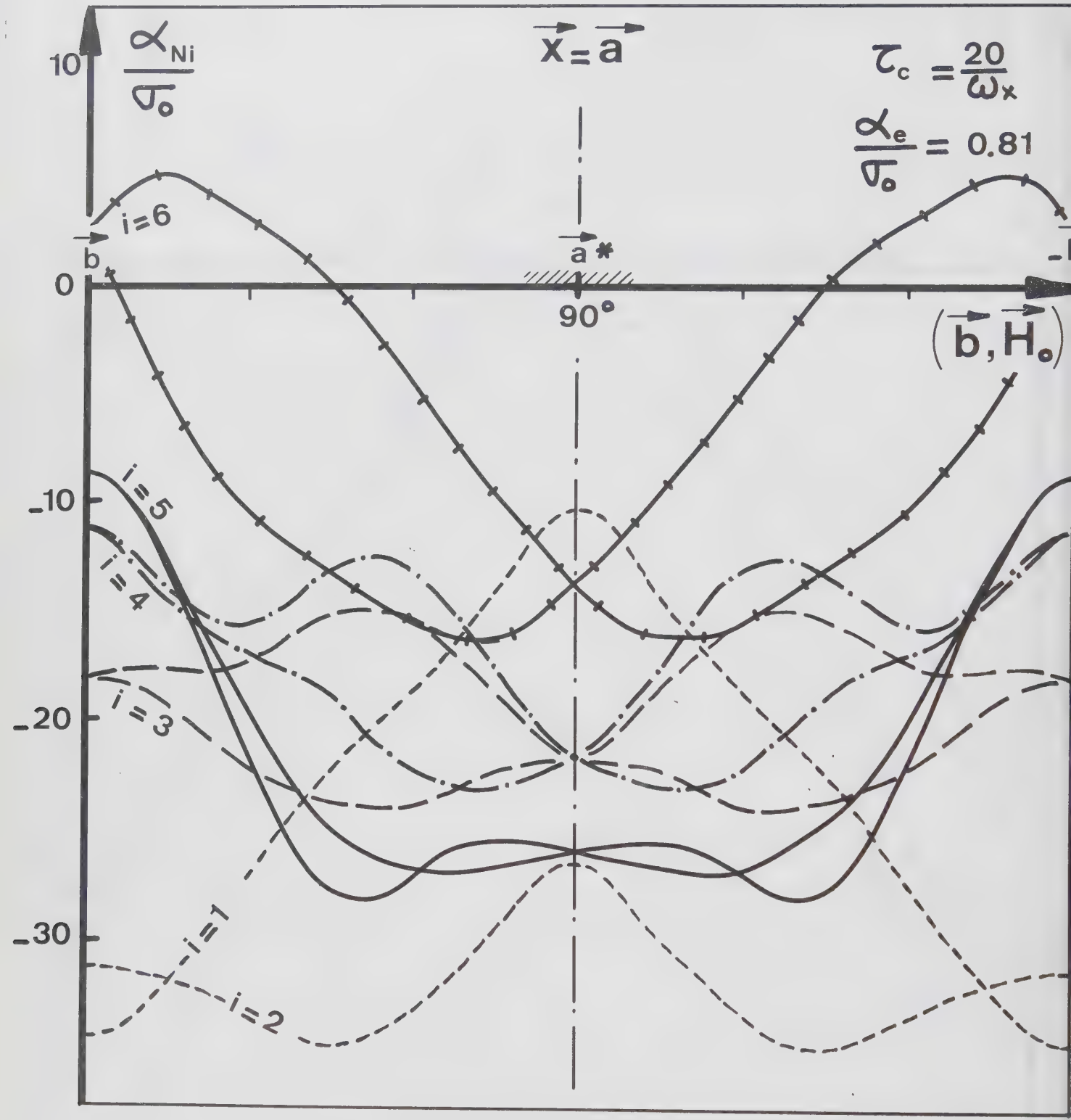


Figure 30 : Variation angulaire des polarisations individuelles dans le plan perpendiculaire à $\vec{c}$. Voir la figure 29.

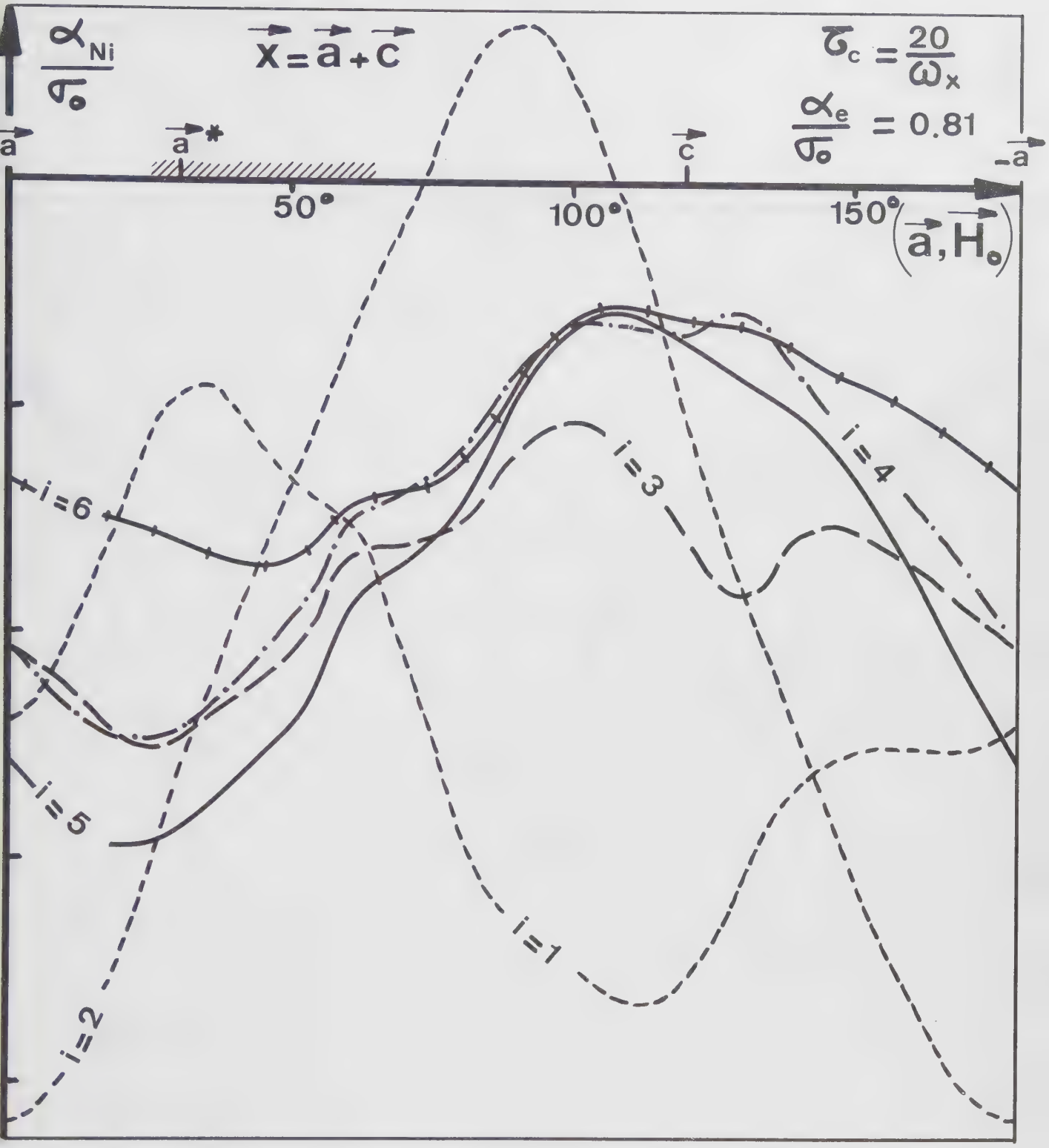


Figure 31 : Variation angulaire des polarisations individuelles dans le plan $(\vec{a}, \vec{c})$.

Le modèle est celui de la figure 25. La direction échange est supposée parallèle à $\vec{a}+\vec{c}$.

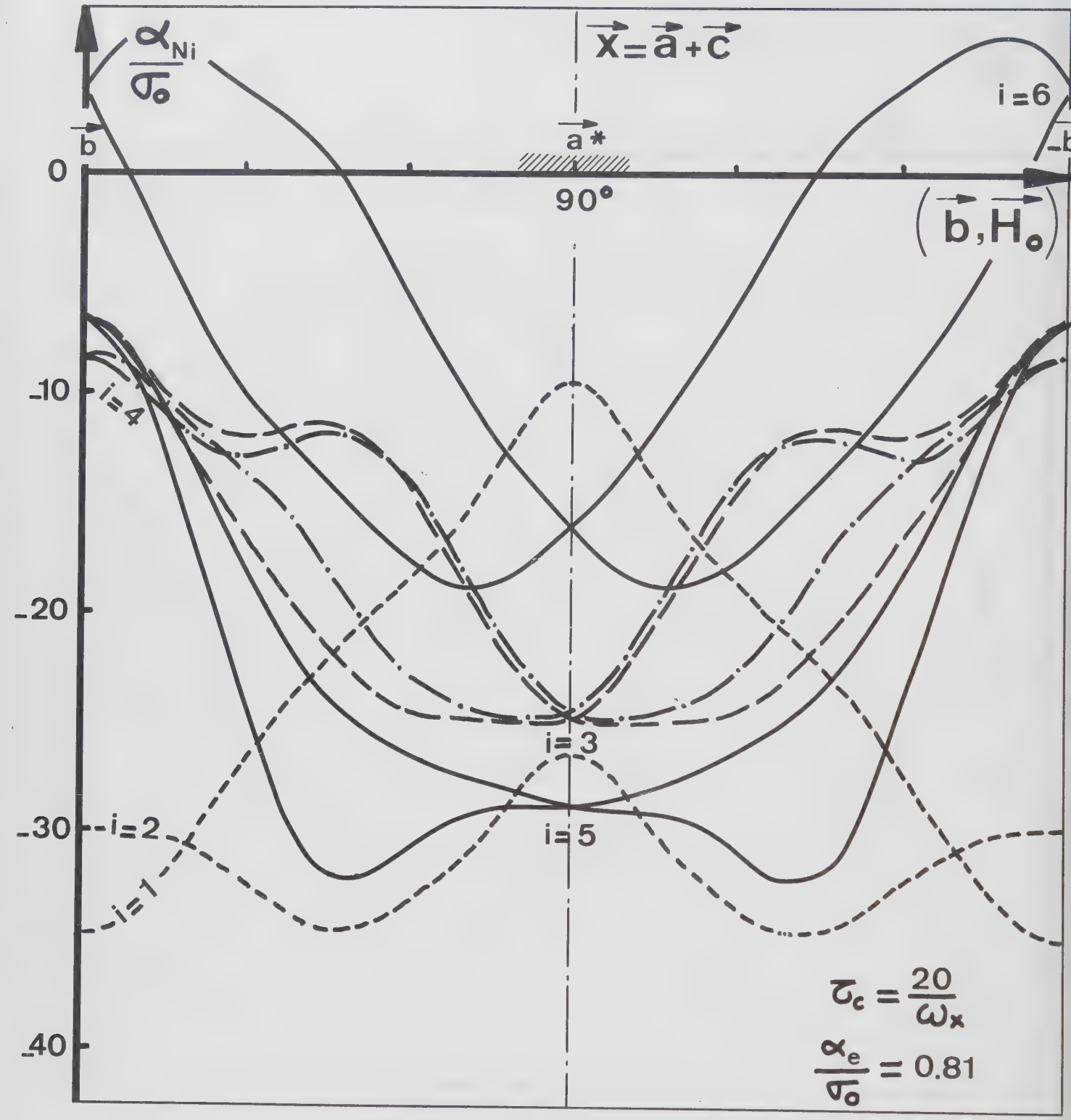


Figure 32 : Variation angulaire des polarisations individuelles dans le plan perpendiculaire à $\vec{c}$. Voir la figure 31.

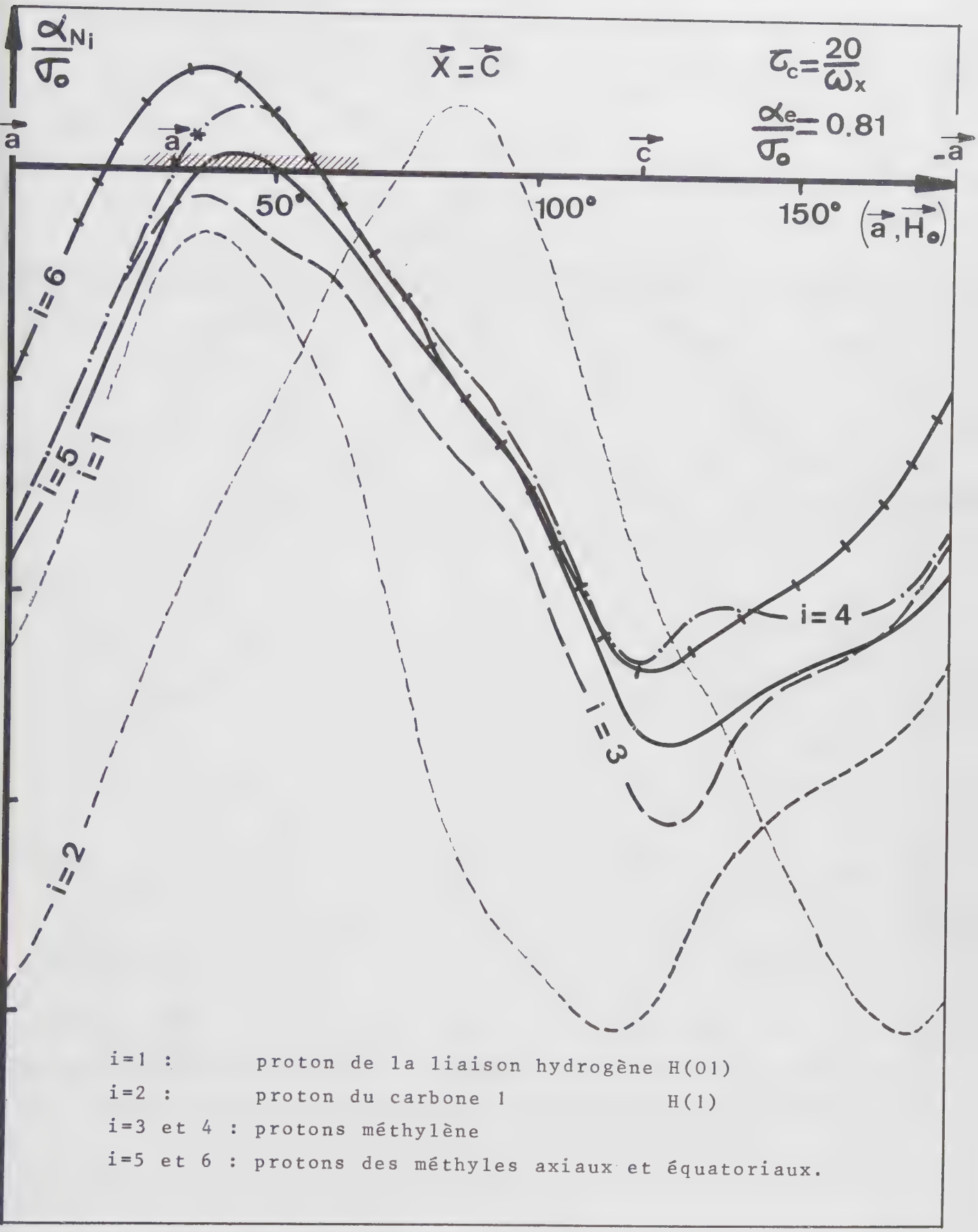


Figure 33 : Variation angulaire des polarisations nucléaires individuelles dans le plan $(\vec{a},\vec{c})$.

Le modèle est celui de la figure 25 (modèle "complet"). La direction d'échange est supposée parallèle à l'axe cristallographique $\vec{c}$.

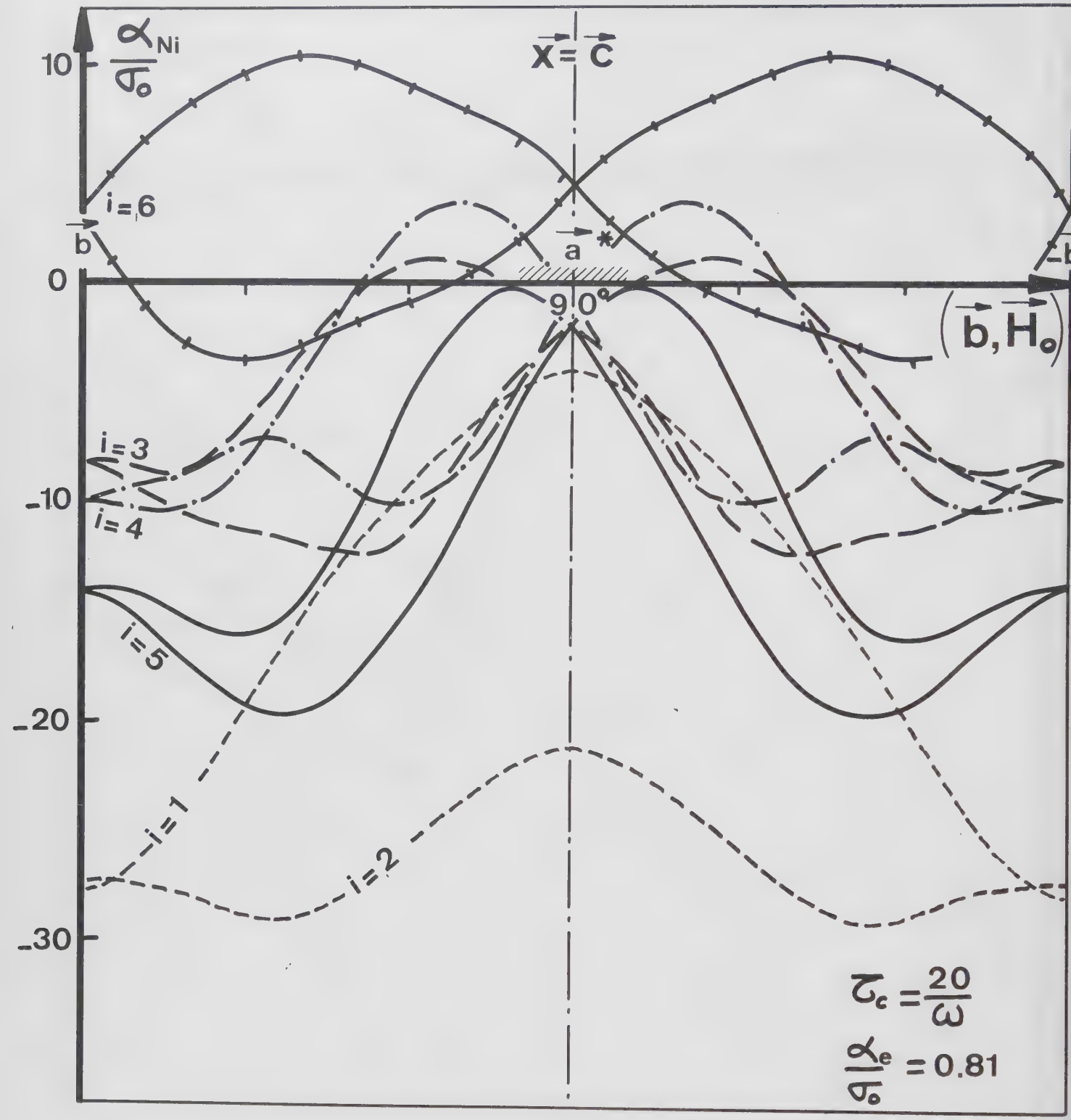


Figure 34 : Variation angulaire des polarisations individuelles dans le plan perpendiculaire à $\vec{c}$. Voir la figure 33.

donc en résulter une raie large positive. D'autre part l'ensemble des six protons fixes donne une raie étroite. D'une manière générale, dans le cas d'un signal complexe résultant de la superposition de raies de largeurs différentes, nous caractérisons l'importance relative de chaque raie r en effectuant une moyenne pondérée des polarisations des protons correspondants :

$$\frac{P_r}{P_o} = \frac{1}{18} \sum_i n_i \frac{\alpha_{Ni}}{\sigma_o} \qquad (31),$$

où la sommation sur l'indice i s'étend à tous les réservoirs contribuant à la raie r et où n_i est le nombre de protons du réservoir i.

Pour l'orientation $(\vec{a}, \vec{H}_o) = 40°$, on prévoit donc ainsi une raie large r = 1, de polarisation pondérée $\frac{P_1}{P_o} = + 1,9$ due aux méthyles, et une raie étroite r = e, de polarisation pondérée $\frac{P_e}{P_o} = - 0,9$ due aux six protons fixes. Ces prévisions sont en accord qualitatif avec l'aspect du signal polarisé (figure 10).

Une étude plus quantitative (reconstitution de spectre) demanderait une connaissance beaucoup plus précise des largeurs de raie individuelles qui ne sont guère accessibles expérimentalement.

On notera que les figures 29 à 34 correspondent à $\tau_c = \frac{20}{\omega_X}$. Nous avons également examiné les polarisations individuelles dans le cas $\tau_c = \frac{50}{\omega_X}$. La conclusion est identique : <u>seule l'hypothèse $\vec{X} = \vec{c}$ rend compte de la forme des signaux observés dans la "zone complexe"</u>.

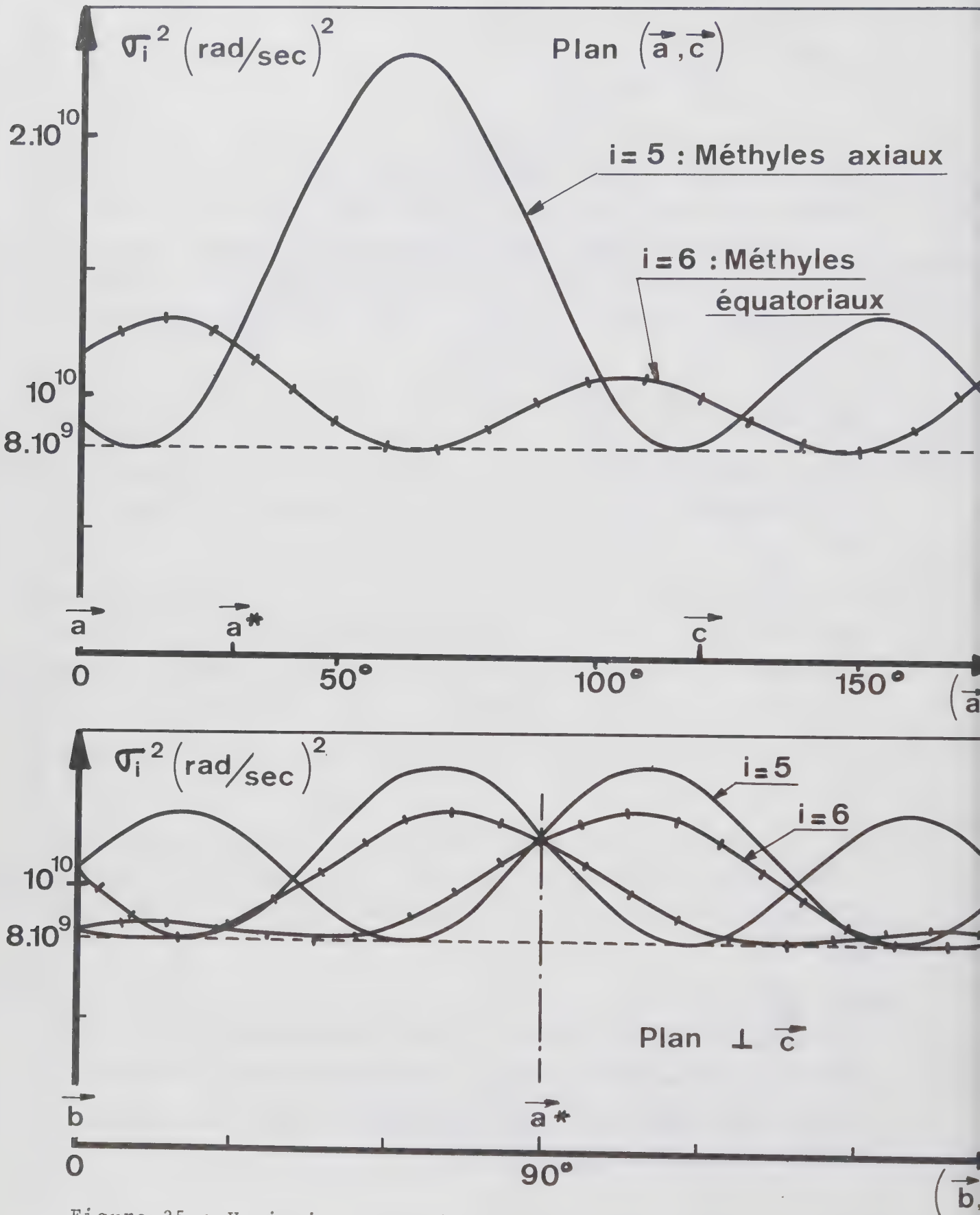
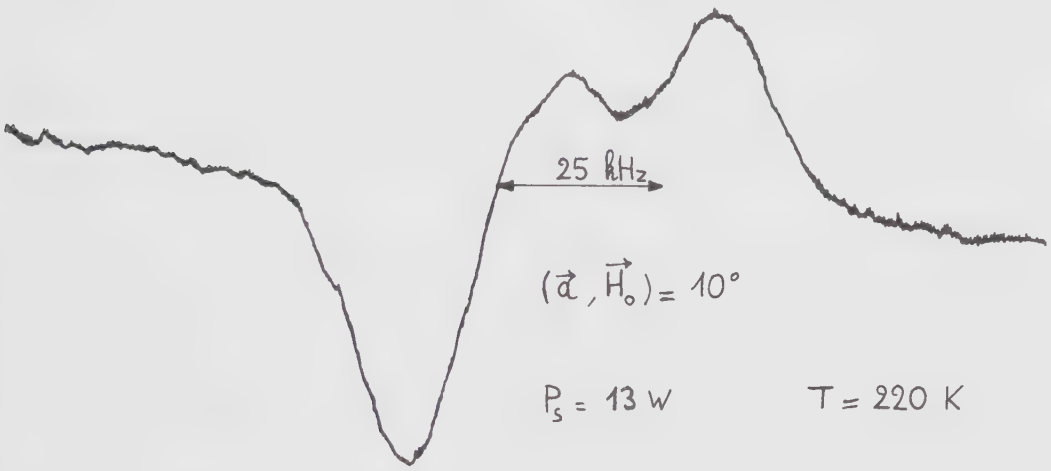


Figure 35 : Variation angulaire des largeurs de raie des méthyles, d'après la formule 24.

2.2 - La non-symétrie des signaux polarisés.

Pour certaines orientations, les signaux polarisés sont très asymétriques. En particulier, dans la direction $\vec{a}^{*}$, on obtient une forme à trois extrema (Cf. figure 11). Cela est plus net encore dans la direction $(\vec{a}, \vec{H}_o) = 10°$ du plan $(\vec{a}, \vec{c})$ où le signal est composé de deux raies négatives distantes de 25 kHz environ, soit $\Delta\omega \simeq 1.6\ 10^5$ rad/s. La raie de droite (fréquences élevées) est moins intense et se présente comme une bosse sur le flanc droit de la raie principale :



Dans ce dernier cas, le mieux résolu, nous avons cherché à caractériser expérimentalement le déplacement. Les résultats sont les suivants :

— le déplacement ne dépend pas de la puissance de pompage. Il n'est donc pas lié à la saturation du réservoir Zeeman électronique.

— Nous avons fait varier la température de l'échantillon entre 140 et 220 K. Le déplacement est resté constant. Il n'est donc pas d'origine paramagnétique.

On peut penser que ce déplacement provient d'interactions dipolaires particulièrement intenses entre des proton Nous l'avons attribué à l'interaction entre les deux protons d'un groupement méthylène CH_2, qui sont fixes et relativement proches (1,8 Å). Le déplacement des raies par rapport à la résonance d'un proton libre est :

$$\Delta\omega = \pm \frac{3}{4} \hbar \gamma_N^2 \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{12}}{r_{12}^3} ,$$

où r_{12} et θ_{12} caractérisent le vecteur qui joint les deux protons dans un repère lié au champ magnétique $\vec{H}_o$. En calculant ce déplacement en fonction de l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes cristallographiques, on obtie les courbes de la figure 36. Les prévisions du modèle pour la direction $(\vec{a}, \vec{H}_o) = 10°$ sont les suivantes :

— le déplacement des raies du groupement CH_2 est proche d'un maximum. La valeur calculée, $\Delta\omega = 1.25\ 10^5$ rad/s, est en accord satisfaisant avec l'estimation expérimentale : $\Delta\omega = 1.6\ 10^5$ rad/s. La polarisation pondérée (Cf. formule 3 pour chaque raie est :
$\frac{P_{CH_2}}{P_o} \simeq - 1.3$. Ce sont des raies "étroites" de demi-largeu
$\sigma_f \simeq 0.9\ 10^5$ rad/s.

— le second moment σ_5^2 des méthyles axiaux passe par un minimum (précisément pour cette orientation le champ magnétique fait un angle magique avec l'axe de rotation et les interactions dipolaires internes sont moyennées à zéro - Cf. figure 35). En tenant compte de plus des deux protons fixes restants, on prévoit une raie "étroite" non déplacée de polarisation pondérée $\frac{P_e}{P_o} = - 7.4$.

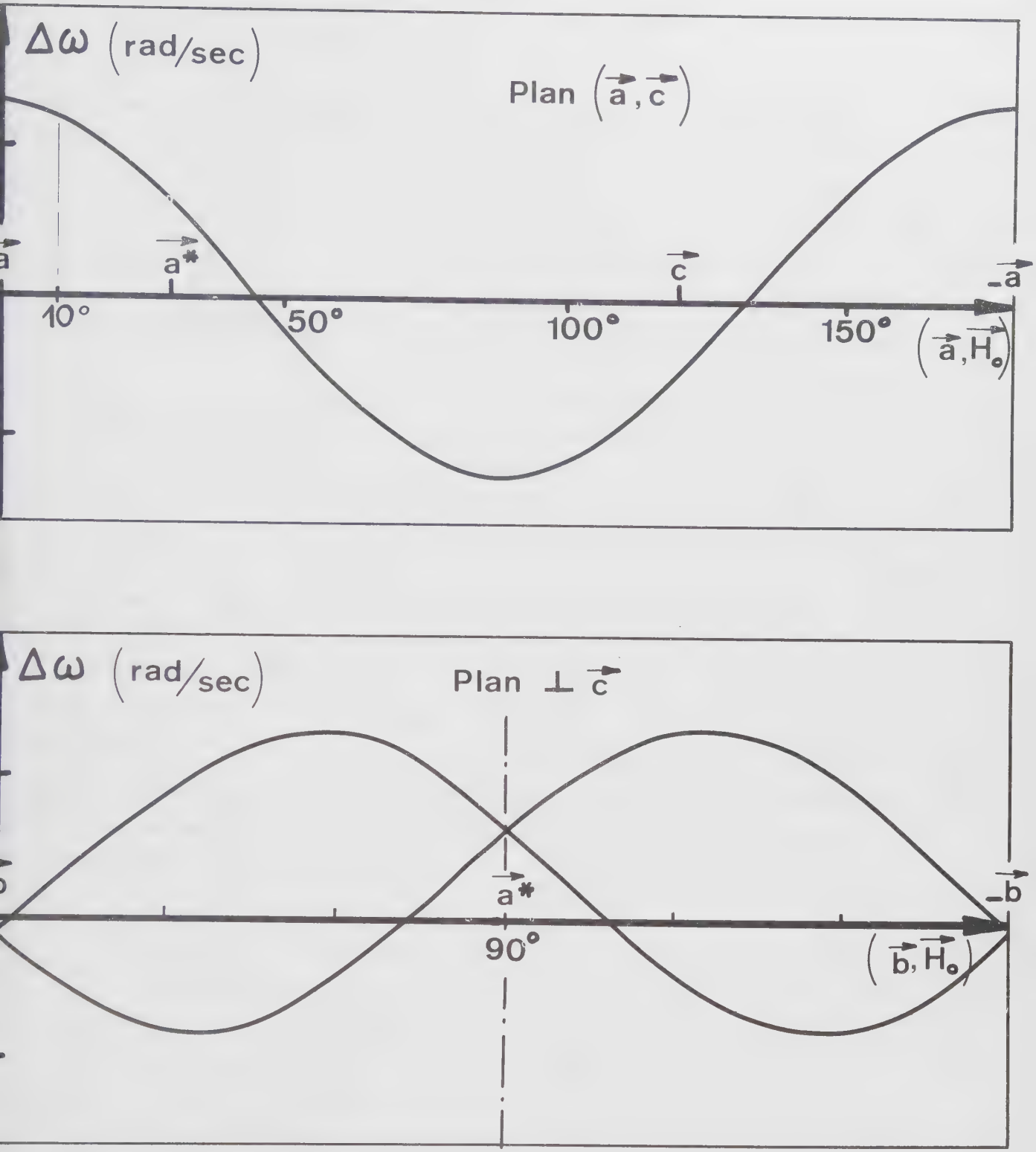


Figure 36 : Variation angulaire du déplacement des raies des méthylènes.

— la seule contribution "large" est due aux méthyles équatoriaux : $\sigma_6 = 1.1\ 10^5$ rad/s. Elle est relativement faible : $\frac{P_1}{P_o} = -\ 1.3$.

Ainsi cette orientation $(\vec{a}, \vec{H}_o) = 10°$ est propice à l'observation d'une raie déplacée car, essentiellement, on s'attend à une raie centrale étroite et à un déplacement maximum.

Dans l'orientation $\vec{a}^{*}$, le modèle prévoit également un déplacement important des raies du groupement CH_2 : $\Delta\omega \simeq 0.65\ 10^5$ rad/s ; d'où, probablement, la forme très asymétrique observée (Cf. figure 11).

Le déplacement des raies de RMN doit avoir une influence sur les cross-relaxations nucléaires : deux raies qui ne se recouvrent que partiellement relaxent moins l'une vers l'autre. Pour tenir compte de cet effet, le calcul des constantes de cross-relaxation $W_{Z_{NI}\ Z_{NJ}}$ a été modifié. Nous avons introduit dans la formule (15), qui reste valable, l'intégrale de recouvrement de deux gaussiennes centrées respectivement en ω_μ et $\omega_{\mu'}$. En conséquence, la formule (23) doit être remplacée par

$$W_{Z_{NI}Z_{NJ}} = \sum_{\mu \epsilon Z_{NI}} \sum_{\mu' \epsilon Z_{NJ}} \frac{|Tr\{d_{\mu\mu'}\}(\theta,\phi)|^2}{\hbar^2\ N_I\ Tr\{1\}} \times \sqrt{\frac{2\pi}{\sigma_\mu^2\ (\theta,\phi) + \sigma_{\mu'}^2\ (\theta,\phi)}}\ e^{-\frac{[\omega_\mu(\theta,\phi) - \omega_{\mu'}(\theta,\phi)]^2}{2[\sigma_\mu^2(\theta,\phi) + \sigma_{\mu'}^2(\theta,\phi)]}} \qquad (23')$$

Après cette modification, on obtient des températures α_{N3} et α_{N4} des protons méthylène qui sont moins voisines. Mais leur variation angulaire a peu changé. L'effet sur l'anisotropie de $\frac{P}{P^o}$ est négligeable. Cette modification a été incluse dans les résultats présentés précédemment (figures 25 à 34).

2.3 - L'influence de la température de l'échantillon sur l'effet Overhauser.

La rotation des méthyles, phénomène thermiquement activé, peut être beaucoup plus lente ou beaucoup plus rapide que le mouvement d'échange des spins électroniques, selon la température. Nous avons indiqué que ces deux cas extrêmes correspondent à deux régimes distincts de relaxation nucléaire. Les couplages méthyle-électron sont calculés de manière différente dans chaque cas (Cf. IV-A-4) :

— à basse température ($T \leqslant 250$ K), on doit faire la moyenne des carrés des coefficients de couplage de chaque proton μ du méthyle, soit :

$$\frac{1}{3} \sum_{\mu=1}^{3} k^{\lambda\mu} k^{\lambda'\mu\dagger}$$

— à haute température ($T > 320$ K), il faut considérer le carré de la moyenne des coefficients individuels, soit :

$$\left(\frac{1}{3} \sum_{\mu=1}^{3} k^{\lambda\mu}\right)\left(\frac{1}{3} \sum_{\mu=1}^{3} k^{\lambda'\mu}\right)^{\dagger}$$

Pour les interactions dipolaires, la différence entre ces deux expressions doit être faible, puisque les méthyles sont relativement loin de l'électron. Par contre, on peut s'attendre à un effet important venant des interactions scalaires. En effet considérons les couplages scalaires des méthyles équatoriaux :

0, -1 et 2 Gauss.

— la moyenne des carrés (basse température) donne 1,7 Gauss^2.

— le carré de la moyenne (haute température) donne 0,1 Gauss^2

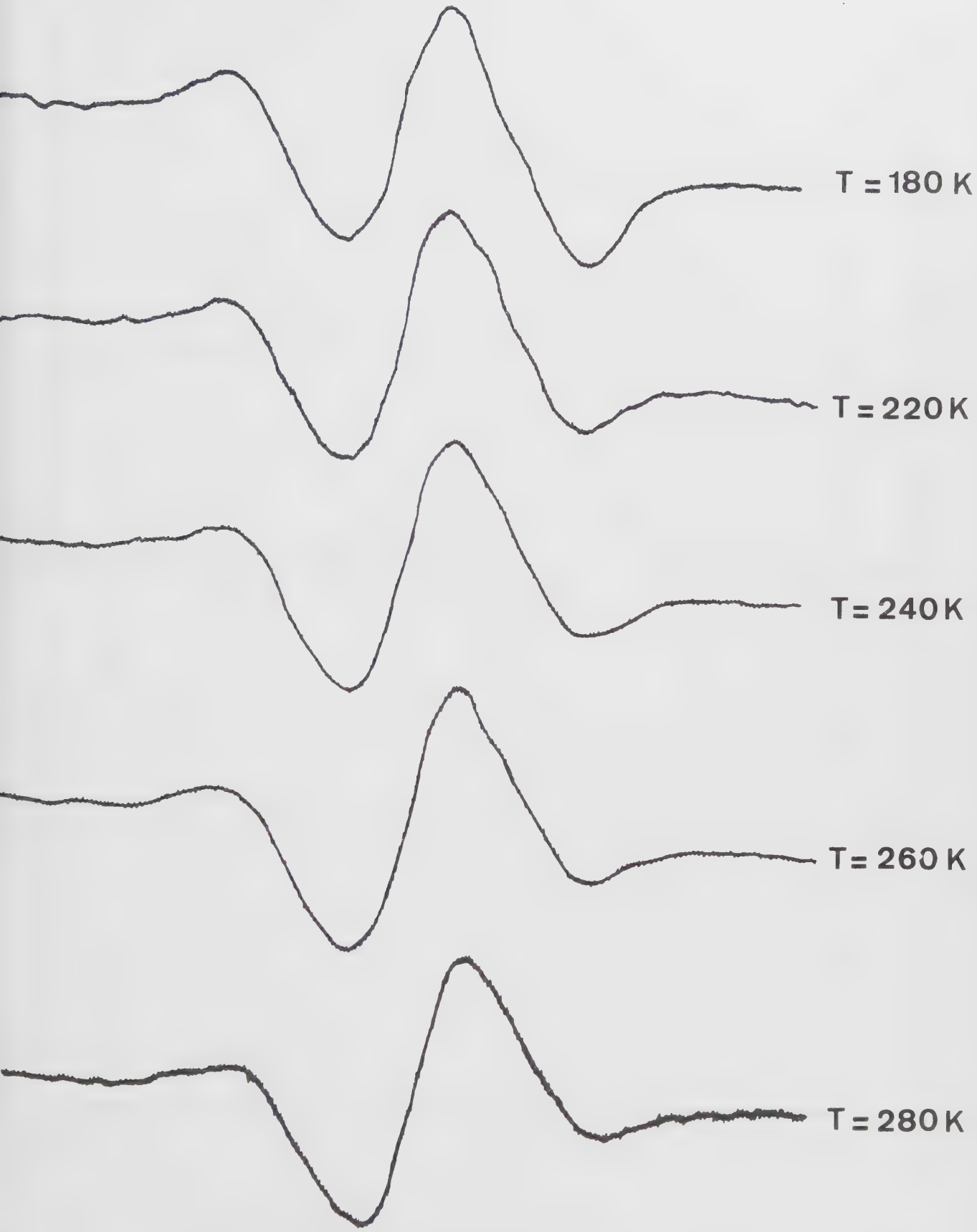
Or une interaction scalaire apporte une contribution positive à la polarisation. On devrait donc observer un signal polarisé plus positif (ou moins négatif) à basse température. Cet effet doit être particulièrement sensible dans une direction où les interactions dipolaires sont faibles, et par suite les interactions scalaires prépondérantes. C'est le cas des orientationsoù la polarisation totale P est positive. D'une manière plus quantitative, le modèle prévoit pour l'orientatio $(\vec{a}, \vec{H}_o) = 40°$ du plan $(\vec{a}, \vec{c})$ les rapports de polarisation suivants :

— à basse température : $\frac{P}{P_o} = + 1$ (Cf. figures 25 et 33).

— à haute température : $\frac{P}{P_o} = - 15.3$; on constate de plus que toutes les polarisations individuelles sont devenues négatives.

Pour tester ces prévisions, nous avons fait varier la température entre 140 K et 300 K et nous avons enregistré les signaux polarisés pour cette orientation (figure 37). Nous avon porté sur la figure 38 le rapport de polarisation $\frac{P}{P_o}$ obtenu après une double intégration des signaux. On constate que ce rapport passe d'une valeur positive (+ 3 à 180 K) à une valeur négative (-3 à 280 K). De plus, l'examen des signaux montre que la raie positive large diminue peu à peu lorsque la température s'élève et a presque disparu à 280 K (figure 37 Cette évolution est en accord qualitatif avec nos prévisions.

A partir des même considérations, on peut prévoir une diminution de la probabilité de relaxation $\frac{1}{T_{1N}}$ lorsque la température augmente. Le calcul indique une diminution de 35 % environ (figure 21). Nous avons mesuré $\frac{1}{T_{1N}}$ en fonction de la température sur une poudre et nous n'avons pas détecté cet effet (figure 39). Par contre, nous avons observé un ac-



igure 37 : Signaux nucléaires polarisés obtenus à différentes températures. L'orientation du champ magnétique dans le plan $(\vec{a}, \vec{c})$ est telle que $(\vec{a}, \vec{H}_o) = 40°$. La puissance de saturation est P_s = 13 W.

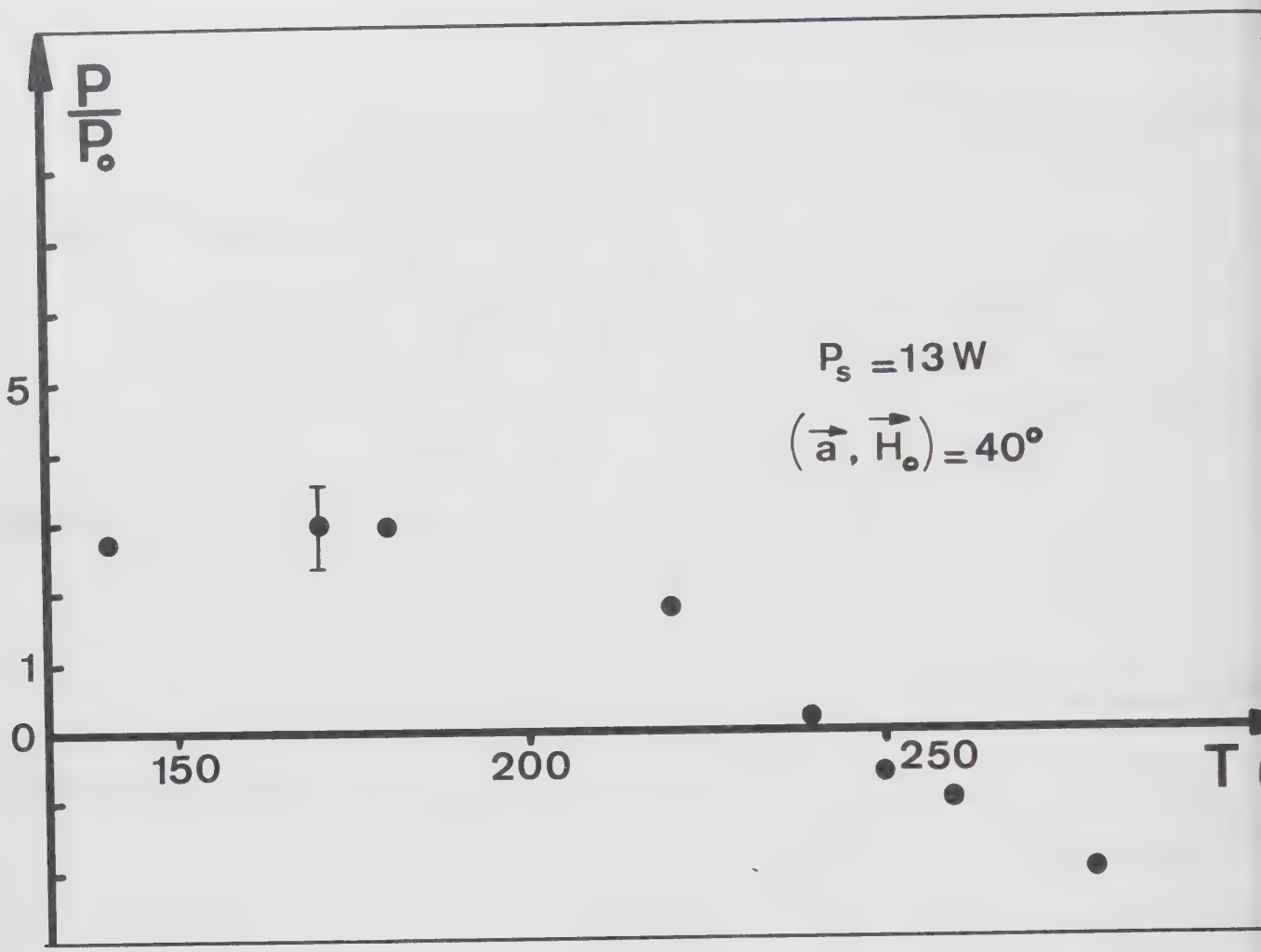


Figure 38 : Variation de l'augmentation de polarisation en fonction de la température de l'échantillon. Les valeurs $\frac{P}{P_o}$ ont été obtenues par double intégration des signaux polarisés (figure 37).

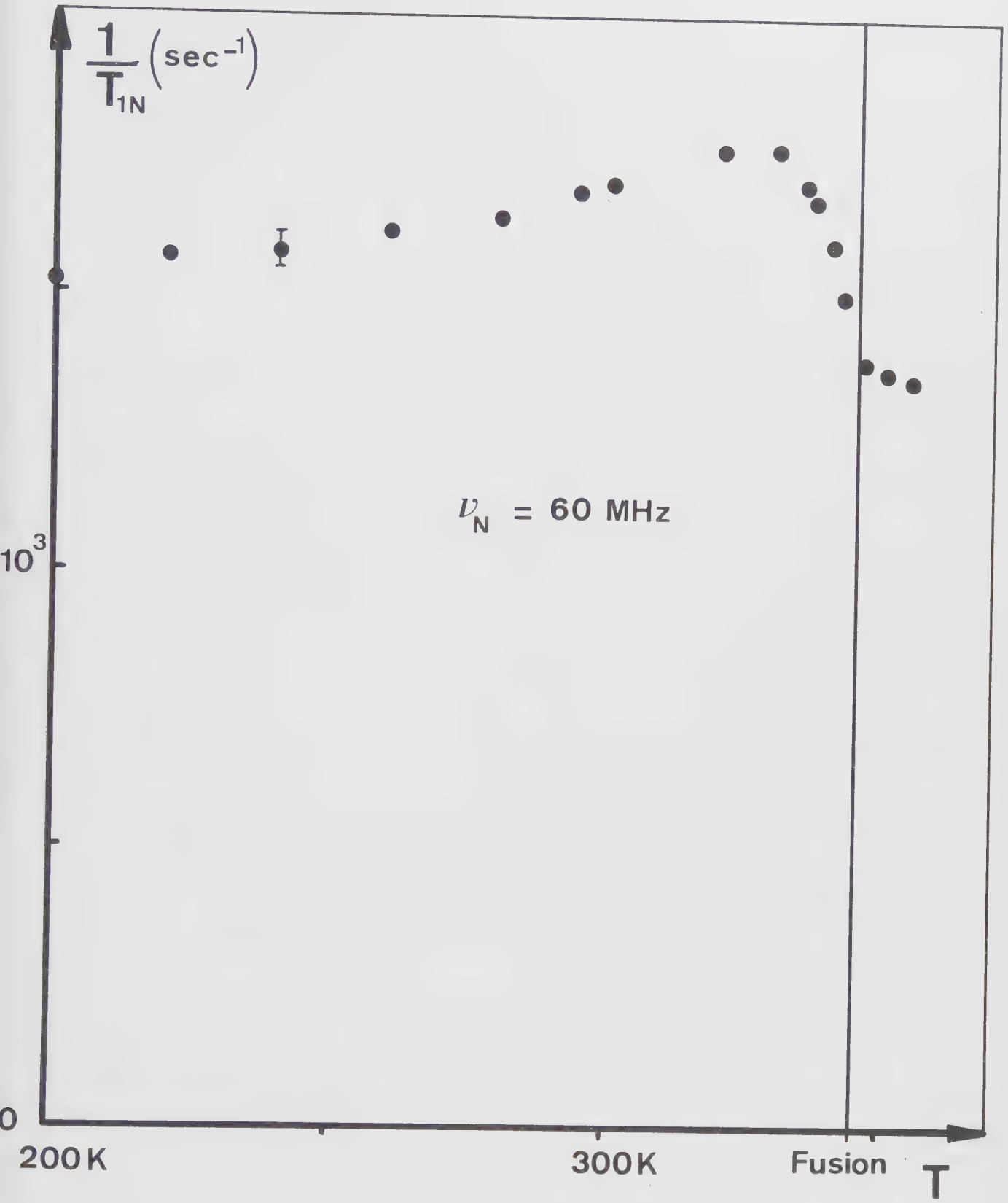


Figure 39 : Probabilité de relaxation nucléaire mesurée en fonction de la température sur une poudre, puis sur le Tanol liquide.

croissement lent de $\frac{1}{T_{1N}}$ jusqu'à 330 K, suivi d'une diminution rapide à l'approche de la température de fusion (345 K).

VI - CONCLUSION.

Nous avons développé un modèle quantitatif du Tanol sous polarisation dynamique. Les systèmes de spins sont décrits par un réseau de réservoirs interconnectés. Le modèle considère 6 (ou 10) réservoirs Zeeman nucléaires, couplés entre eux par les interactions dipolaires nucléaire-nucléaire, et couplés d'autre part aux spins électroniques par les interactions hyperfines. Lorsqu'on sature la raie électronique, il apparaît dans la molécule des températures nucléaires différentes (nous avons indiqué quel sens nous donnons au terme "température" dans ce cas particulier). Ces températures ont été calculées en fonction de l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes cristallographiques. Les résultats expérimentaux sont correctement reproduits. Un accord quantitatif est obtenu pour l'anisotropie de la polarisation totale. Le calcul montre également que, dans certaines directions, des températures de spin positives et négatives apparaissent simultanément, ce qui permet d'expliquer la forme complexe des signaux observés.

Nous avons tenu compte dans le calcul des processus de relaxation nucléaire faisant intervenir deux spins électroniques de la même chaîne d'échange. Les différentes possibilités de direction de chaîne ont été essayées : $\vec{a}$, $\vec{a}+\vec{c}$, $\vec{c}$.

Seule l'hypothèse $\vec{c}$ a permis d'interpréter les résultats expérimentaux. La direction de l'échange apparait donc comme un résultat inattendu, mais important, de notre étude. Quelle crédibilité peut-on accorder à cette conclusion ?

Les résultats numériques du modèle dépendent de deux catégories de paramètres initiaux : les couplages électron-proton et les valeurs des fonctions de corrélation électroniques. Nous avons caractérisé ces dernières par un temps de coupure τ_c et nous avons montré que les différentes déterminations de ce paramètre n'affectaient pas la conclusion. En

ce qui concerne l'influence de l'incertitude sur les couplages il est plus difficile d'être catégorique. Notons cependant, à l'actif du modèle développé, l'explication de la forme asymétrique de certains signaux polarisés et la prévision d'un effet de température que nous avons ensuite observé expérimentalement.

Il apparaît que l'effet Overhauser permet de mettre en évidence à haute température les corrélations spatio-temporell unidimensionnelles. Il peut donner lieu à une méthode insolite de détermination de chaîne d'échange. D'après notre étude, la direction d'échange dans le Tanol est suivant l'axe $\vec{c}$. Ce résultat demande à être confronté avec les expériences de diffraction de neutrons près de la température d'ordre (T_N = 0,49 K) entreprises par Mmes LAJZEROWICZ et CAPIOMONT.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Lajzerowicz-Bonneteau
Acta. Cryst., B24, 196 (1968)

(2) L.J. Berliner
Acta Cryst., B26, 1198 (1970)

(3) H. Lemaire, P. Rey, A. Rassat, A. De Combarieu, J-C. Michel
Molecular Physics, 14, 3, 201 (1968)

(4) Y.S. Karimov
Sov. Phys. J.E.T.P., 30, 1062 (1970)

(5) F. Ferrieu, M. Nechtschein
Chem. Phys. Letters, 11, 46 (1971)

(6) F. Ferrieu
Thèse, Grenoble (1972)

(7) Y.H. Tchao
Journal de Physique, 31, 811 (1970)
H. LEMAIRE - Résultats non publiés.

(8) H. Jouve
Rapport CEA R 4174 (1971)

(9) J-P. Boucher, M. Nechtschein
Journal de Physique, 31, 783 (1970)

(10) J.C. Bonner, M.E. Fischer
Phys. Rev., 135, A 640 (1964)

(11) D. Bordeaux, J. Lajzerowicz-Bonneteau, R. Brière, H. Lemaire, A. Rassat
Organic Magnetic Resonance, 5, 1, 47 (1973)

(12) J-P. Boucher, M. Nechtschein, M. Saint-Paul
Phys. Letters, 42A, 397 (1973)

(13) A. Abragam
Les Principes du Magnétisme Nucléaire p. 141 à 145

(14) H. Jouve
Travaux non publiés.

(15) F. Devreux
Travaux non publiés.

(16) C.P. Slichter
Principles of Magnetic Resonance p. 57

(17) F. Carboni, P. Richards
Phys. Rev., 177, 889 (1969)

(18) D.G. Mac Fadden, R.A. Tahir Kheli
Phys. Rev., B1, 3649 (1970)

(19) M. Plaindoux
Calculs non publiés.

(20) J.P. Boucher, F. Ferrieu, M. Nechtschein
A paraître dans Phys. Rev.

(21) I.D. Campbell, Ray Freeman
Journal of Magnetic Resonance, 11, 143 (1973)

A N N E X E

Le "Listing" du Programme de Calcul

"ANEMONE5"

```
ANEMCNS:PRCC OPTIONS(MAIN);
/*  TEMPERATURES DES SPINS NUCLEAIRES DU TANCL SOUS POLARISATION
/* LE CHAMP MAGNETIQUE BALAYE LES PLANS (A,C) ET _|_C
/* F(C1),F(1),F(2-1),ET F(2-2) SONT A +A .     LES METHYLES TOURNENT
/* ---------------------------------------------------------------
 DCL (IPROTC(10) INIT((2)1,(8)2),IVECT(11) INIT((7)1,(2)2,(2)1),IX,
      (R(10,3,3),T(11,3,3),V(3,3),RE(4,3)) DEC FLOAT(16)) EXTERNAL;
 GET FILE(SYSIN) EDIT((R(JM,IPROTC(JM),*)DO JM=1 TO 10),
                      (T(IT,IVECT(IT),*)DO IT=2 TO 8 BY 2),
                      RE)(COL(1),3 F(12,4));
 DO JM=3 TO 10;R(JM,3,1)=R(JM,2,1);
               R(JM,3,2)=-R(JM,2,2);
               R(JM,3,3)=R(JM,2,3);
 END;T(1,1,*)=C;
 DO I=1 TO 3;V(1,*)=T(2*I,1,*);END;
  DO IT=2 TO 8 BY 2;T(IT+1,IVECT(IT),*)=-T(IT,IVECT(IT),*);END;
  T(9,2,2)=-T(9,2,2);DO IT=8,9;T(IT,3,1)=T(IT,2,1);
                               T(IT,3,2)=-T(IT,2,2);
                               T(IT,3,3)=T(IT,2,3);
                      END;
 CALL WPROT;
 DO IX=1 TO 3;CALL WELEC;CALL SYSTML;END;
END ANEMCNS;
```

```
APROT:PROC;
/* CALCUL DES WZNI-ZNJ DUS AUX INTERACTIONS DIPOLAIRES NUCLEAIRES */
/* ------------------------------------------------------------ */
DCL (IPROTC(10),IVECT(11),NJ(8) INIT((4)1,3,(2)*,3),
     (R(10,3,3),T(11,3,3),(CT,ST,CF,SF,CTCF,CTSF,STCF,STSF)(28),HBGN,
      HBGN2) DEC FLOAT(16),DTOT(9,10,28) INIT((2520)0)) EXTERNAL,
     LIGNE CHAR(120),CARAC(120) CHAR(1) DEF LIGNE,F PIC '9',
     (FI,CS,SN,M2(10,28),S(10,28) INIT((280)0),(RJ,RL)(3),RO,R3,DN(28))
      DEC FLOAT(16);
DO I=1 TO 18;CT(I),CTCF(I),CTSF(I)=0;ST(I)=1;FI=1.247911-(I-1)*
  .1745329;CF(I),STCF(I)=COS(FI);SF(I),STSF(I)=SIN(FI);
END;CS=COS(.727802);SN=SIN(.727802);
DO I=19 TO 28;FI=(I-19)*.1745329;CT(I)=COS(FI);ST(I)=SIN(FI);CF(I)=CS;
  SF(I)=SN;CTCF(I)=CT(I)*CF(I);CTSF(I)=CT(I)*SF(I);
  STCF(I)=ST(I)*CF(I);STSF(I)=ST(I)*SF(I);
END;HBGN=1.0545*2.6753091;HBGN2=HBGN**2;
/* SHIFT DES PROTONS METHYLENES */
/* ---------------------------- */
RJ=R(4,2,*)-R(3,2,*);RO=SQRT(RJ(1)**2+RJ(2)**2+RJ(3)**2);
PUT FILE(SYSPRINT) DATA(RO);FACT=.75*HBGN*2.67530E4/RO**3;
LIGNE=(19)'-'||'2'||(19)'-'||'1'||(19)'-'||'0'||(19)'-'||'1'||(19)'-'
||'2'||(4)'-'||'> SHIFT EN RAD/S';PUT FILE(SYSPRINT) SKIP LIST(LIGNE);
DO I=1 TO 28;
  RL(1)=RJ(1)*STSF(I);RL(2)=RJ(2)*CT(I);RL(3)=RJ(3)*STCF(I);
  CS=(RL(1)+RL(2)+RL(3))/RO;S(3,I)=FACT*(1-3*CS**2);S(4,I)=-S(3,I);
  IF I<19 THEN DO;IF MOD(I,3)=1 THEN LIGNE=(59)' '||'+';ELSE LIGNE=
                 (59)' '||'|';CARAC(S(3,I)*2E-4+60.5)='*';
                 PUT FILE(SYSPRINT) LIST(LIGNE);
               END;
          ELSE IF I=19 THEN DO;LIGNE=(19)'-'||'2'||(19)'-'||'1'||(19)
                            '-'||'0'||(19)'-'||'1'||(19)'-'||'2'||
                            (4)'-'||'>      PLAN _|_C';PUT FILE(
                            SYSPRINT) LIST(LIGNE);GO TO L;
                          END;
           ELSE DO;L:IF I=19|I=22|I=25|I=28 THEN LIGNE=(59)' '||'+';
                                            ELSE LIGNE=(59)' '||'|';
                  CARAC(S(3,I)*2E-4+60.5)='3';
                  CS=(RL(1)-RL(2)+RL(3))/RO;S(7,I)=FACT*(1-3*CS**2);
                  S(8,I)=-S(7,I);
                  CARAC(S(7,I)*2E-4+60.5)='7';PUT FILE(SYSPRINT) LIST
                  (LIGNE);
                END;
END;
/* SECOND MOMENT DES PROTONS */
/* ------------------------- */
DO JM=1 TO 4,7,8;M2(JM,*)=8.E9;END;
DO JM=5,6;GET FILE(SYSIN) EDIT(RJ)(COL(1),3 F(12,4));
  RO =SQRT(RJ(1)**2+RJ(2)**2+RJ(3)**2);
  DO I=1 TO 28;
    RL(1)=RJ(1)*STSF(I);RL(2)=RJ(2)*CT(I);RL(3)=RJ(3)*STCF(I);
    CS=(RL(1)+RL(2)+RL(3))/RO;M2(JM,I)=5.E9*(1-3*CS**2)**2+8.E9;
    IF I>18 THEN DO;CS=(RL(1)-RL(2)+RL(3))/RO;
                   M2(JM+4,I)=5.E9*(1-3*CS**2)**2+8.E9;
                 END;
  END;
END;
/* TRACE DES SECONDS MOMENTS DES PROTONS */
```

```
/* ------------------------------------ */
 LIGNE='C'||(19)'-'||'+'||(19)'-'||'1'||(19)'-'||'+'||(19)'-'||'2'||
  (14)'-'||'> M2 EN (PAL/S)**2 PLANAC';PUT PAGE LIST(LIGNE);
 DO I=1 TO 18;IF MOD(I,3)=1 THEN LIGNE='+';ELSE LIGNE='|';
   DO P=1,5,6;CARAC(M2(P,I)*4.E-9+1.5)=P;END;PUT LIST(LIGNE);
   DN(I)=(M2(1,I)+M2(5,I)+M2(6,I))/3;
 END;LIGNE='C'||(19)'-'||'+'||(19)'-'||'1'||(19)'-'||'+'||(19)'-'||'2'
  ||(14)'-'||'>'||(16)' '||'PLAN_|_C';PUT LIST(LIGNE);
 DO I=19 TO 28;IF I=19|I=22|I=25|I=28 THEN LIGNE='+';ELSE LIGNE='|';
   DO P=1,5,6;CARAC(M2(P,I)*4.E-9+1.5)=P;END;
   DO P=5,6;CARAC(M2(P+4,I)*4.E-9+1.5)=P;END;PUT LIST(LIGNE);
   DN(I)=(2*M2(1,I)+M2(5,I)+M2(9,I)+M2(6,I)+M2(10,I))/6;
 END;
 LIGNE='C'||(19)'-'||'+'||(19)'-'||'1'||(19)'-'||'+'||(19)'-'||'2'||
  (14)'-'||'> M2 GLOBAL    PLAN (A,C)';PUT LIST(LIGNE);
 DO I=1 TO 18;IF MOD(I,3)=1 THEN LIGNE='+';ELSE LIGNE='|';
   CARAC(DN(I)*4.E-9+1.5)='*';PUT LIST(LIGNE);
 END;LIGNE='C'||(19)'-'||'+'||(19)'-'||'1'||(19)'-'||'+'||(19)'-'||'2'
  ||(14)'-'||'>'||(16)' '||'PLAN_|_C';PUT LIST(LIGNE);
 DO I=19 TO 28;IF I=19|I=22|I=25|I=28 THEN LIGNE='+';ELSE LIGNE='|';
   CARAC(DN(I)*4.E-9+1.5)='*';PUT LIST(LIGNE);
 END;
/* CALCUL DES W */
/* ------------ */
 FACT=HECM2*2.6753064**2/16*SQRT(6.2831850);IR=0;MINK=7;
 DO JM=1 TO 5,8;JMS=IFRCTC(JM);LO:JN=JM-2*(JM=8)+4*(JMS=3);
   DO KM=JM+NJ(JM)*(JMS-=2) TO 5,8;KMS=IFRCTC(KM)+(KM=JM);
  L1:KN=KM-2*(KM=8)+4*(KMS=3);MINI=1+18*(KN>6|JN>5);
     MINY=1+19*(JN<3&KN>6|KM=JM|JN>5);
     DO IT=1 TO 9;ITS=1VECT(IT);L2:DN=0;
       DO J=JM TO JM+NJ(JM)-1;
         DO K=KM TO KM+NJ(KM)-1;RJ=R(K,KMS,*)+T(IT,ITS,*)-R(J,JMS,*);
           RC=SQRT(RJ(1)**2+RJ(2)**2+RJ(3)**2);R3=RC**3;IR=IR+1;
           DO I=MINY TO 28;
             CS=(RJ(1)*STSF(I)+RJ(2)*CT(1)+RJ(3)*STCF(I))/RC;
             DN(I)=DN(I)+(1-3*CS**2)/R3;
           END;
         END;
       END;K=KM-2*(KM=8);
       IF MINI-=MINY THEN DO I=1 TO 18;
                            DTOT(JN,K,I)=DTOT(JN,K,I)+DN(I)**2;
                          END;
       DO I=MINI TO 28;DTOT(JN,KN,I)=DTOT(JN,KN,I)+DN(I)**2;END;
       IF ITS=2 THEN DO;ITS=3;GO TO L2;END;
     END;IF KMS=2 THEN DO;KMS=3;GO TO L1;END;
   END;IF JN<3 THEN DO KN=3 TO 6;
                      DO I=1 TO 18;DTOT(JN,KN,I)=2*DTOT(JN,KN,I);END;
                    END;PUT FILE(SYSPRINT) PAGE DATA(JM,JMS,JN,IR);
   PUT FILE(SYSPRINT) SKIP;
   DO KN=JM+1 TO 6,MINK TO 10;MINI=1+18*(KN>6|JN>5);
     K=KN-4*(KN>6)+2*(KN=10|KN=6);
     DO I=MINI TO 28;FI=M2(JN,I)+M2(KN,I);DTOT(JN,KN,I)=DTOT(JN,KN,I)*
      FACT/SQRT(FI)/(NJ(JM)**2*NJ(K))*EXP(-.5/FI*(S(JN,I)-S(KN,I))**2);
     END;
/* IMPRESSION ET TRACE DES W(JN,KN) POUR UN JN DONNE */
/* ------------------------------------------------- */
     PUT FILE(SYSPRINT) EDIT('JN=',JN,'  KN=',KN,'    W=',(DTOT(JN,KN,
```

```
     1)DO I=MINK TO 28))(SKIP,A(3),F(1),A(5),F(2),A(6),10 F(10,1),SKIP
      ,X(17),8 F(10,1),SKIP,X(17),10 F(10,1));
   END;LIGNE='0'||(14)'-'||'1'||(14)'-'||'2'||(14)'-'||'3'||(14)'-'||
    '4'||(14)'-'||'5'||(14)'-'||'6----> W EN SEC-1    PLAN(A,C)';
    PUT SKIP(3) LIST(LIGNE);
   DO I=1 TO 18;IF MOD(I,3)=1 THEN LIGNE='+';ELSE LIGNE='|';
     IF JN<6 THEN DO P=JM+1 TO 6;
                    CARAC(MIN(DTDT(JN,P,I)*0.015+1.5,120))=P;
                  END;PUT LIST(LIGNE);
   END;LIGNE='0'||(14)'-'||'1'||(14)'-'||'2'||(14)'-'||'3'||(14)'-'||
    '4'||(14)'-'||'5'||(14)'-'||'6---->'||(16)' '||'PLAN_|_C';
    PUT SKIP(2) LIST(LIGNE);
   DO I=19 TO 28;IF I=19|I=22|I=25|I=28 THEN LIGNE='+';ELSE LIGNE='|';
     DO P=JM+1 TO 6;CARAC(MIN(DTDT(JN,P,I)*0.015+1.5,120))=P;END;
     DO P=MINK-4 TO 6;CARAC(MIN(DTDT(JN,P+4,I)*0.015+1.5,120))=P;END;
     PUT LIST(LIGNE);
   END;IF JMS=2&JM=8 THEN DO;JMS=3;MINK=MINK+1;GO TO LO;END;
 END;
/* INVERSIONS DUES AU CALCUL */
/* ------------------------- */
 DO JN=7,8,9;
   DO KN=JN-3 TO 6;K=KN+3*(KN=6);
     DO I=19 TO 28;DTDT(KN,JN,I)=DTDT(JN,KN,I)*NJ(JN-4)/NJ(K);END;
   END;
 END;
END WERDT;
```

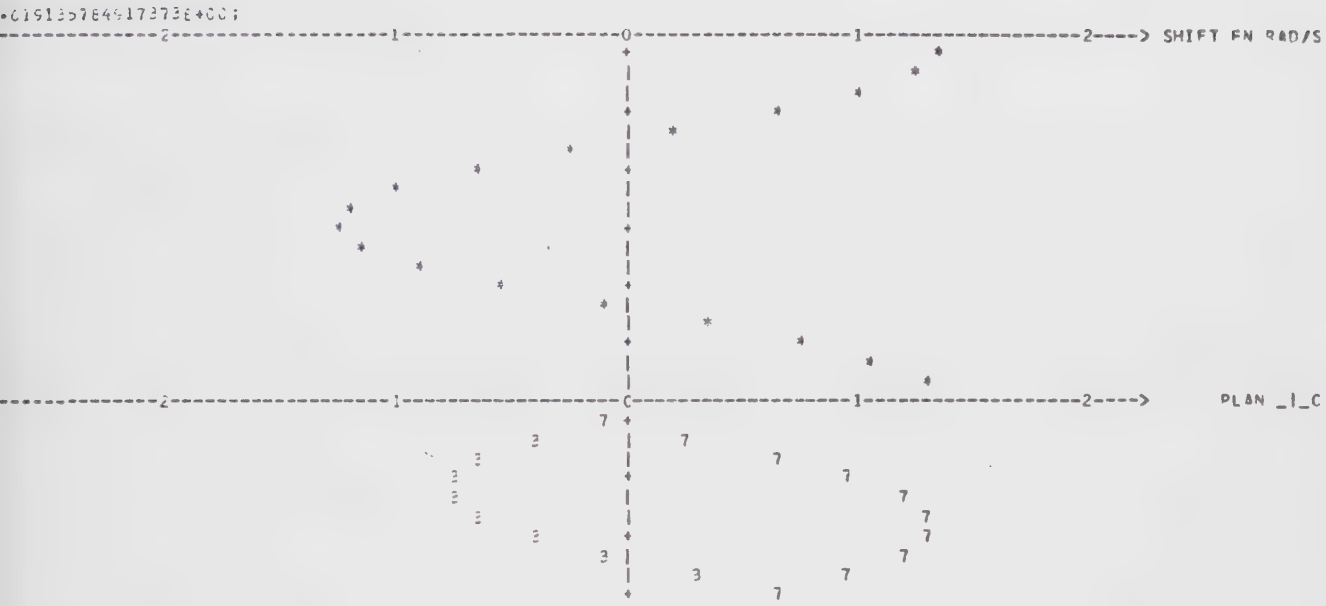
```
WELEC:PROC;
/* CALCUL DES WZNZE ET WZNF DUS AUX INTERACTIONS HYPERFINES */
/* ------------------------------------------------------- */
 DCL ((R(1C,3,3),T(11,3,3),V(3,3),RE(4,3),(CT,ST,CF,SF,CTCF,CTSF,STCF,
       STSF)(28),HBGN,HBGN2,(W,WZE,WF)(10,28)) DEC FLOAT(16),
     IVECT(11),IX) EXTERNAL,
     LIGNE CHAR(12C),CARAC(12C) CHAR(1) DEF LIGNE,F PIC '9',LA LABEL,
     (CS,SN,GE2,RA,WMAX,RJ(3),RO,A,D(4) INIT((2).135,(2).365),
      (SK3M,K1,K3P,K3M,W1N)(28),CK3MO(4,28),
      (E,(SK1,SK3P)(29),(CK1C,CK3PO)(4,28)) CCMPLEX,
      FN(C:2) INIT(.544,.426,.354),FE(C:2) INIT(.489,.37C,.297),          2C  4
    SC(1C) INIT(-2,.3,-.5,-1.1,-1,-.5,-.7,-.4,-1.3,1.7)) DEC FLOAT(16);SC N4D
 PUT FILE(SYSPRINT) EDIT('X = ')(PAGE,SKIP(29),X(58),A(4));
 IF IX=1 THEN PUT FILE(SYSPRINT) EDIT('C')(A(1));
         ELSE IF IX=2 THEN DO;PUT FILE(SYSPRINT) EDIT('A')(A(1));
                              T(2,1,*)=V(2,*);T(3,1,*)=-V(2,*);
                              T(4,1,*)=V(1,*);T(5,1,*)=-V(1,*);
                             END;
                         ELSE DO;PUT FILE(SYSPRINT) EDIT('A+C')(A(3));
                              T(4,1,*)=V(3,*);T(5,1,*)=-V(3,*);
                              T(6,1,*)=-V(1,*);T(7,1,*)=V(1,*);
                             END;PUT FILE(SYSPRINT) PAGE;
 T(10,1,*)=2*T(4,1,*);T(11,1,*)=-T(10,1,*);          /* 2X */
 DO L=1,2;FN(L)=2*FN(L);FE(L)=2*FE(L);END;
 GE2=6.28319E3*1.761**2/5.43;RA=-1.761/2.6753CE-3;IR,WMAX=C;
 DO JM=1 TO 5,8;IMIN=1;LA=F1;IF JM=5 THEN GE2=GE2/3;JMS=1+(JM>2);
   L0:K1,K3P,K3M=C;
   DO J=JM TO JM+2*(JM>4);
     DO IT=1 TO 11;ITS=IVECT(IT);L1:SK1,SK3P,SK3M=0;
       DO K=1 TO 4;
         RJ=R(J,JMS,*)-T(IT,ITS,*)-RE(K,*);IR=IR+1;
         RC=SQRT(RJ(1)**2+RJ(2)**2+RJ(3)**2);A=D(K)/RC**3;
         DO I=IMIN TO 28;
           CS=(RJ(1)*STSF(I)+RJ(2)*CT(I)+RJ(3)*STCF(I))/RC;
           SN=SQRT(1-CS**2);E=CPLX(RJ(1)*CF(I)-RJ(3)*SF(I),RJ(1)*
            CTSF(I)-RJ(2)*ST(I)+RJ(3)*CTCF(I))/(RC*SN);
           SK1(I)=SK1(I)+A*SN*CS*E;
           SK3P(I)=SK3P(I)+A*(SN*E)**2;
           SK3M(I)=SK3M(I)+A*(3*CS**2-1);
         END;
       END;
/* SOMME DES TERMES D'AUTO-CORRELATION OO ET LL */
/* -------------------------------------------- */
       DO I=IMIN TO 28;SK3M(I)=.5*HBGN*SK3M(I)+(IT=1)*SC(J);
         K1(I)=K1(I)+SK1(I)*CONJG(SK1(I))*FN(C);
         K3P(I)=K3P(I)+SK3P(I)*CONJG(SK3P(I))*FE(C);
         K3M(I)=K3M(I)+SK3M(I)**2*FE(C);
       END;
/* SOMME DES TERMES DE CROSS-CORRELATION OL                    */
/*                                                             */
/*                      7---3                                  */
/*               11---5---1---4---10                           */
/*                      2---6                                  */
/*                                                             */
     IF IT<5 THEN DO;DO I=IMIN TO 28;CK1C(IT,I)=SK1(I);
                      CK3PO(IT,I)=SK3P(I);CK3MC(IT,I)=SK3M(I);
                     END;IF IT=4 THEN GO TO L2;ELSE GO TO L4;
```

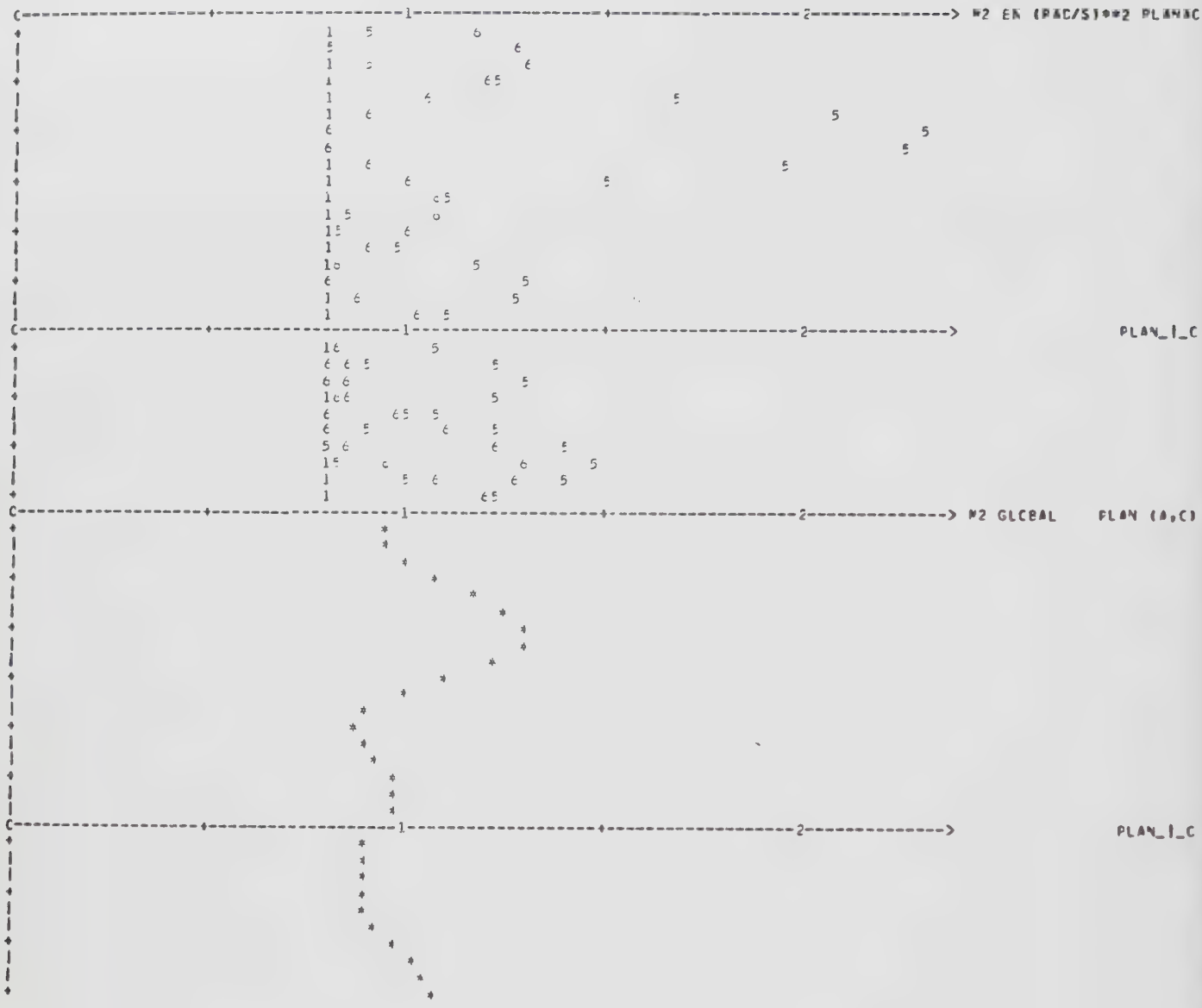
```
            END;
         ELSE IF IT=5 THEN L2:DO;JC=1;L=1;GO TO L3;END;
                      ELSE IF IT<8 THEN DO;JC=IT-4;L=1;GO TO L3;END;
                                   ELSE IF IT<10 THEN GO TO L4;
                                                 ELSE DO;JC=1;L=2;END;
 L3:DO I=IMIN TO 28;K1(I)=K1(I)+CK1O(JO,I)*CONJG(SK1(I))*FN(L);
                    K3P(I)=K3P(I)+CK3PO(JO,I)*CONJG(SK3P(I))*FE(L);
                    K3M(I)=K3M(I)+CK3MO(JC,I)*SK3M(I)*FE(L);
    END;IF IT=5&JC=1 THEN DO;JO=4;L=2;GO TO L2;END;
/* FIN DES TERMES CROISES */
/* ---------------------- */
      L4:IF ITS=2 THEN DO;ITS=3;GO TO L1;END;
    END;
  END;JM=JM-2*(JM=8)+4*(JMS=3);
  DO I=IMIN TO 28;
    K1(I)=2.25*K1(I);K3P(I)=.5625*K3P(I);K3M(I)=.25*K3M(I);
    WZE(JM,I)=(K3M(I)-K3P(I)*FBGN2)*GE2*RA;
    WF(JM,I)=(((RA+1)*K3P(I)+C.5*K1(I))*FBGN2-(RA-1)*K3M(I))*GE2;
    W(JM,I)=WZE(JM,I)+WF(JM,I);
    WMAX=MAX(ABS(WZE(JM,I)),ABS(WF(JM,I)),WMAX);
  END;
/* IMPRESSION DES W */
/* ---------------- */
  PUT FILE(SYSPRINT) EDIT('JM=',JM,'JMS=',JMS,'IR=',IR,
           'WZE ',(WZE(JM,I)DO I=IMIN TO 28),
           'WF  ',(WF(JM,I)DO I=IMIN TO 28),
           'WIN ',(W(JM,I)DO I=IMIN TO 28))(R(LA));
F1:FORMAT(SKIP(4*(JM=1)),A(3),F(1),X(2),A(4),F(1),X(6),A(3),F(4),
          3(SKIP(2),X(6),A(4),10 E(11,3),SKIP,X(10),8 E(11,3),
          SKIP,X(10),10 E(11,3)));
F2:FORMAT(SKIP,X(6),A(3),F(1),X(1),A(4),F(1),X(1),A(3),F(4),
          3(SKIP(2),X(6),A(4),10 E(11,3)));
  IF JMS=2 THEN DO;JMS=3;IMIN=19;LA=F2;GO TO LC;END;
END;
/* TRACE DES W */
/* ----------- */
LIGNE=(59)'-'||'+'||(35)'-'||'> WZE EN SEC-1  PLAN(A,C)';
PUT PAGE LIST(LIGNE);
DO I=1 TO 18;IF I=1|I=4|I=7|I=10|I=13|I=16 THEN LIGNE=(59)' '||'+';
                                           ELSE LIGNE=(59)' '||'|';
  DO P=1 TO 6;CARAC(WZE(P,I)*59/WMAX+60.5)=P;END;PUT LIST(LIGNE);
END;LIGNE=(59)'-'||'+'||(35)'-'||'>'||(16)' '||'PLAN_I_C';
PUT LIST(LIGNE);
DO I=19 TO 28;IF I=19|I=22|I=25|I=28 THEN LIGNE=(59)' '||'+';
                                     ELSE LIGNE=(59)' '||'|';
  DO P=1 TO 6;CARAC(WZE(P,I)*59/WMAX+60.5)=P;END;
  DO P=3 TO 6;CARAC(WZE(P+4,I)*59/WMAX+60.5)=P;END;PUT LIST(LIGNE);
END;LIGNE=(59)'-'||'+'||(35)'-'||'> WF EN SEC-1   PLAN(A,C)';
PUT LIST(LIGNE);
DO I=1 TO 18;IF I=1|I=4|I=7|I=10|I=13|I=16 THEN LIGNE=(59)' '||'+';
                                           ELSE LIGNE=(59)' '||'|';
  DO P=1 TO 6;CARAC(WF(P,I)*59/WMAX+60.5)=P;END;PUT LIST(LIGNE);
END;LIGNE=(59)'-'||'+'||(35)'-'||'>'||(16)' '||'PLAN_I_C';
PUT LIST(LIGNE);
DO I=19 TO 28;IF I=19|I=22|I=25|I=28 THEN LIGNE=(59)' '||'+';
                                     ELSE LIGNE=(59)' '||'|';
  DO P=1 TO 6;CARAC(WF(P,I)*59/WMAX+60.5)=P;END;
```

```
    DO P=3 TO 6;CARAC(WF(C+4,I)*59/WMAX+60.5)=P;END;PUT LIST(LIGNE);
  END;LIGNE='0'||(14)'-'||'1'||(14)'-'||'2'||(14)'-'||'3'||(14)'-'||'4'
   ||(14)'-'||'5'||(14)'-'||'6----> WIN EN SEC-1  PLAN(A,C)';
  PUT PAGE LIST(LIGNE);
  DO I=1 TO 18;IF MOD(I,3)=1 THEN LIGNE='+';ELSE LIGNE='|';
    DO P=1 TO 6;CARAC(MIN(W(P,I)*0.015+1.5,120))=P;END;PUT LIST(LIGNE);
  END;LIGNE='0'||(14)'-'||'1'||(14)'-'||'2'||(14)'-'||'3'||(14)'-'||'4'
   ||(14)'-'||'5'||(14)'-'||'6---->'||(16)' '||'PLAN_|_C';
  PUT SKIP(2) LIST(LIGNE);
  DO I=19 TO 28;IF I=19|I=22|I=25|I=28 THEN LIGNE='+';ELSE LIGNE='|';
    DO P=1 TO 6;CARAC(MIN(W(P,I)*0.015+1.5,120))=P;END;
   DO P=3 TO 6;CARAC(MIN(W(P+4,I)*0.015+1.5,120))=P;END;PUT LIST(LIGNE);
  END;
/* CALCUL , IMPRESSION , ET TRACE DE WIN GLOBAL */
/* -------------------------------------------- */
  DO I=1 TO 18;
    WIN(I)=(W(1,I)+W(2,I)+2*(W(3,I)+W(4,I)+3*(W(5,I)+W(6,I))))/18;
  END;DO I=19 TO 28;WIN(I)=(W(1,I)+W(2,I)+W(3,I)+W(7,I)+W(4,I)+W(8,I)
                           +3*(W(5,I)+W(9,I)+W(6,I)+W(10,I)))/18;
      END;PUT FILE(SYSPRINT) EDIT(WIN)(PAGE,10 F(12,3),SKIP,8 F(12,3),
                                       SKIP,10 F(12,3));
  LIGNE='0'||(24)'-'||'1'||(24)'-'||'2'||(24)'-'||'3'||(19)'-'||
   '> WIN EN SEC-1  PLAN(A,C)';PUT SKIP(2) LIST(LIGNE);
  DO I=1 TO 18;IF MOD(I,3)=1 THEN LIGNE='+';ELSE LIGNE='|';
    CARAC(MIN(WIN(I)*0.025+1.5,120))='*';PUT LIST(LIGNE);
  END;LIGNE='0'||(24)'-'||'1'||(24)'-'||'2'||(24)'-'||'3'||(19)'-'||'>'
   ||(16)' '||'PLAN_|_C';PUT SKIP(2) LIST(LIGNE);
  DO I=19 TO 28;IF I=19|I=22|I=25|I=28 THEN LIGNE='+';ELSE LIGNE='|';
    CARAC(MIN(WIN(I)*0.025+1.5,120))='*';PUT LIST(LIGNE);
  END;
END WELEC;
```

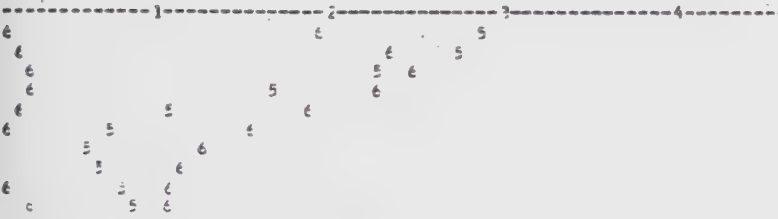
```
SYSTML:PROC;
/* RESOLUTION DU SYSTEME D'EQUATIONS LINEAIRES */
/* ------------------------------------------- */
 DCL IPROTC(10) EXTERNAL,
     NJ(10) INIT((4)1,(2)3,(2)1,(2)3),II(28) INIT((18)6,(10)10),
     ((W,WZE,WF)(10,29) DEC FLOAT(16),DTOT(9,10,28)) EXTERNAL,
     LIGNE CHAR(120),CARAC(120) CHAR(1) DEF LIGNE,P PIC '9',
     ALP(0:4) INIT(0,.8,.81,.85,1),S(0:4) INIT((5).4),
     AL,T1T2(29) INIT(1,1.059,1.088,1.1,1.076,1.018,.847,.882,.976,
                 .947,.918,.947,.941,.835,(2).759,.812,.906,(10)1.1),
     (AP(10,10),A(6,6),BP(10,1),B(6,1)) BIN FLOAT,ALPHA(10,28),
     AQ(6,6) BIN FLOAT DEF AP(1SUB,2SUB),
     EQ(6) BIN FLOAT DEF BP(1SUB,1),ALPHQ(6,18) DEF ALPHA(1SUB,2SUB);
 N=6;MP=10;M=1;
DO IA=0 TO 4;PUT EDIT('ALPHAE=',ALP(IA),' SI HO//A')(PAGE,A,F(4,2),A);
 DO I=1 TO 28;IF IA=0 THEN AL=0;ELSE IF IA=4 THEN AL=1;
                      ELSE AL=1/(1+(1/ALP(IA)-1)*T1T2(I));
   DO J=1 TO II(I)-1;
     DO K=J+1 TO II(I);AP(J,K)=DTOT(J,K,I);AP(K,J)=AP(J,K)*NJ(J)/NJ(K);
       IF I<19 THEN AP(K,J)=AP(K,J)*IPROTC(J)/IPROTC(K);
     END;
   END;
   DO J=1 TO II(I);AP(J,J)=0;
     DO K=1 TO II(I);AP(J,J)=AP(J,J)+AP(J,K)*(K¬=J);END;
     AP(J,J)=-AP(J,J)-W(J,I);
     BP(J,1)=-WF(J,I)-WZE(J,I)*AL;
   END;IF I<19 THEN DO;A=AQ;B(*,1)=BQ;CALL MLSQ(A,B,N,N,N);
    ALPHQ(*,1)=E(*,1);PUT EDIT(I,ALPHQ(*,I))(SKIP,F(2),6 F(8,1));
                     END;
                ELSE DO;CALL MLSQ(AP,BP,MP,MP,N);ALPHA(*,I)=BP(*,1);
                       PUT EDIT(I,ALPHA(*,I))(SKIP,F(2),10 F(8,1));
                     END;
 END;IF IA=4 THEN GO TO FIN;
/* TRACE DES TEMPERATURES */
/* ---------------------- */
 LIGNE=(19)'-'||'2'||(19)'-'||'+'||(19)'-'||'1'||(19)'-'||'+'||(19)'-'
  ||'0'||(9)'-'||'> ALP (A,C)';PUT SKIP(2) LIST(LIGNE);
 DO I=1 TO 18;IF I=1|I=4|I=7|I=10|I=13|I=16 THEN LIGNE=(99)' '||'+';
                                            ELSE LIGNE=(99)' '||'|';
DO P=1 TO 6;CARAC(MAX(ALPHA(P,1)*S(1A)+100.5,1))=P;END;PUT LIST(LIGNE);
 END;LIGNE=(19)'-'||'2'||(19)'-'||'+'||(19)'-'||'1'||(19)'-'||'+'||(19)
  '-'||'C'||(9)'-'||'>      _|_ C';PUT LIST(LIGNE);
 DO I=19 TO 28;IF I=19|I=22|I=25|I=28 THEN LIGNE=(99)' '||'+';
                                      ELSE LIGNE=(99)' '||'|';
   DO P=1 TO 6;CARAC(MAX(ALPHA(P,1)*S(1A)+100.5,1))=P;END;
   DO P=3 TO 6;CARAC(MAX(ALPHA(P+4,1)*S(1A)+100.5,1))=P;END;
   PUT LIST(LIGNE);
 END;
/* TRACE DE LA POLARISATION GLOBALE */
/* -------------------------------- */
 DO I=1 TO 18;
   DO J=2 TO 6;ALPHA(1,I)=ALPHA(1,I)+ALPHA(J,I)*IPROTC(J)*NJ(J);END;
 END;
 DO I=19 TO 28;
  DO J=2 TO 10;ALPHA(1,I)=ALPHA(1,I)+ALPHA(J,I)*NJ(J);END;
 END;ALPHA(1,*)=ALPHA(1,*)/18;
 PUT FILE(SYSPRINT) PAGE EDIT(ALPHA(1,*))(SKIP,18 F(6,1));
```

```
 LIGNE=(9)'-'||'8'||(9)'-'||'6'||(9)'-'||'4'||(9)'-'||'2'||(9)'-'||'0'
  ||(9)'-'||'8'||(9)'-'||'6'||(9)'-'||'4'||(9)'-'||'2'||(9)'-'||'0'||
  (8)'-'||'> P/PO (A,C)';PUT SKIP(2) LIST(LIGNE);
 DO I=1 TO 18;IF I=1|I=4|I=7|I=10|I=13|I=16 THEN LIGNE=(99)' '||'+';
                                            ELSE LIGNE=(99)' '||'|';
     CARAC(MAX(ALPHA(1,1)*.5+100.5,1))='*';PUT LIST(LIGNE);
 END;LIGNE=(9)'-'||'8'||(9)'-'||'6'||(9)'-'||'4'||(9)'-'||'2'||(9)'-'||
  '0'||(9)'-'||'8'||(9)'-'||'6'||(9)'-'||'4'||(9)'-'||'2'||(9)'-'||'0'
  ||(8)'-'||'>       _|_ C';PUT SKIP(2) LIST(LIGNE);
 DO I=19 TO 28;IF I=19|I=22|I=25|I=28 THEN LIGNE=(99)' '||'+';
                                      ELSE LIGNE=(99)' '||'|';
     CARAC(MAX(ALPHA(1,1)*.5+100.5,1))='*';PUT LIST(LIGNE);
 END;FIN:
END;
END SYSTML;
```


SHIFT FN RAD/S
PLAN _|_C


M2 EN (PAC/S)**2 PLANAC
PLAN_I_C
M2 GLOBAL PLAN (A,C)
PLAN_I_C

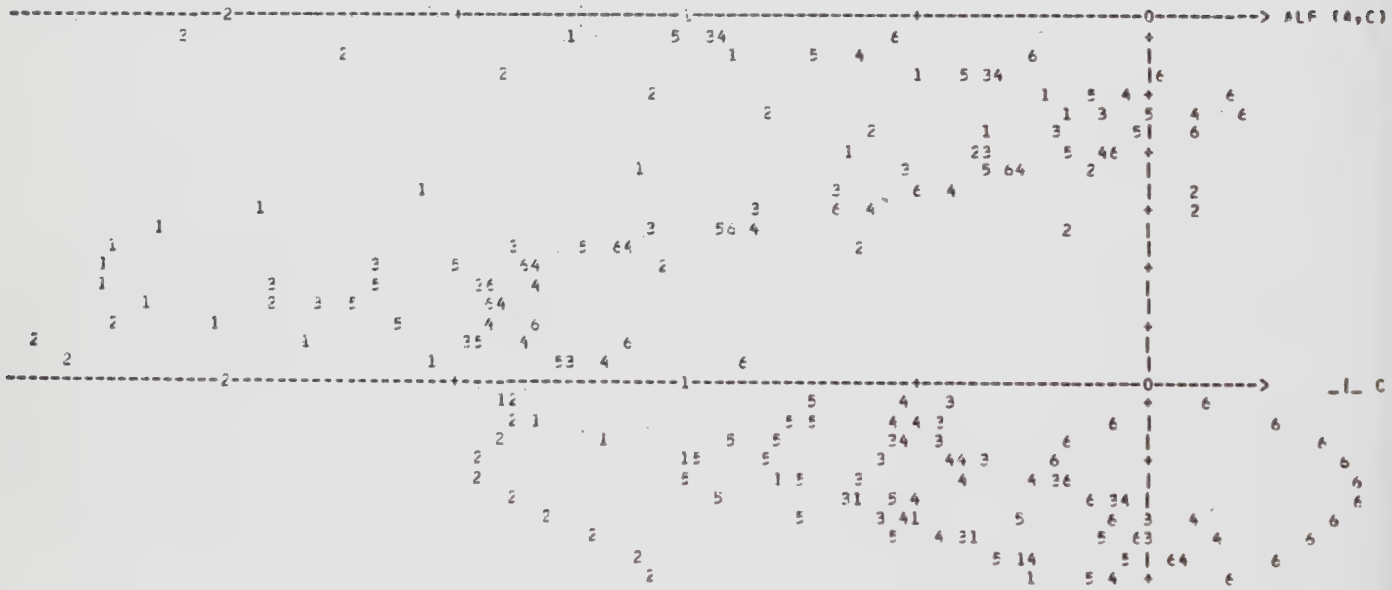
```
=        5          JMS=        2          JN=        5          IR=     1254;

=5  KN= 6    W=   2197.5   1654.5   1321.6   1325.7   1768.9   2521.4   3368.4   4095.2   4526.8   4550.8
                  4149.6   3453.0   2751.1   2338.9   2292.0   2455.8   2596.6   2527.7
                  1936.6   2359.7   2499.3   2292.0   1891.6   1515.8   1269.0   1147.7   1097.6   1047.0
=5  KN= 9    W=   2860.7   2711.7   2255.7   1654.6   1096.4    736.2    621.5    682.4    792.1    842.4
=5  KN=10    W=    128.5    197.4    263.5    277.7    227.3    146.3     85.3     81.0    147.2    274.2

-------------1-------------2-------------3-------------4-------------5-------------6----> W EN SEC-1    PLAN(A,C)
                                  6
                        6
                    6
                    6
                          6
                                  6
                                          6
                                                  6
                                                          6
                                                          6
                                                  6
                                          6
                                      6
                                    6
                                      6
                                      6
                                      6

-------------1-------------2-------------3-------------4-------------5-------------6---->                PLAN_I_C
6                         6                 5
 6                            6         5
  6                           5       6
  6                     5           6
 6            5            6
6       5          6
      5          6
        5       6
6         5   6
  6         5  6
```

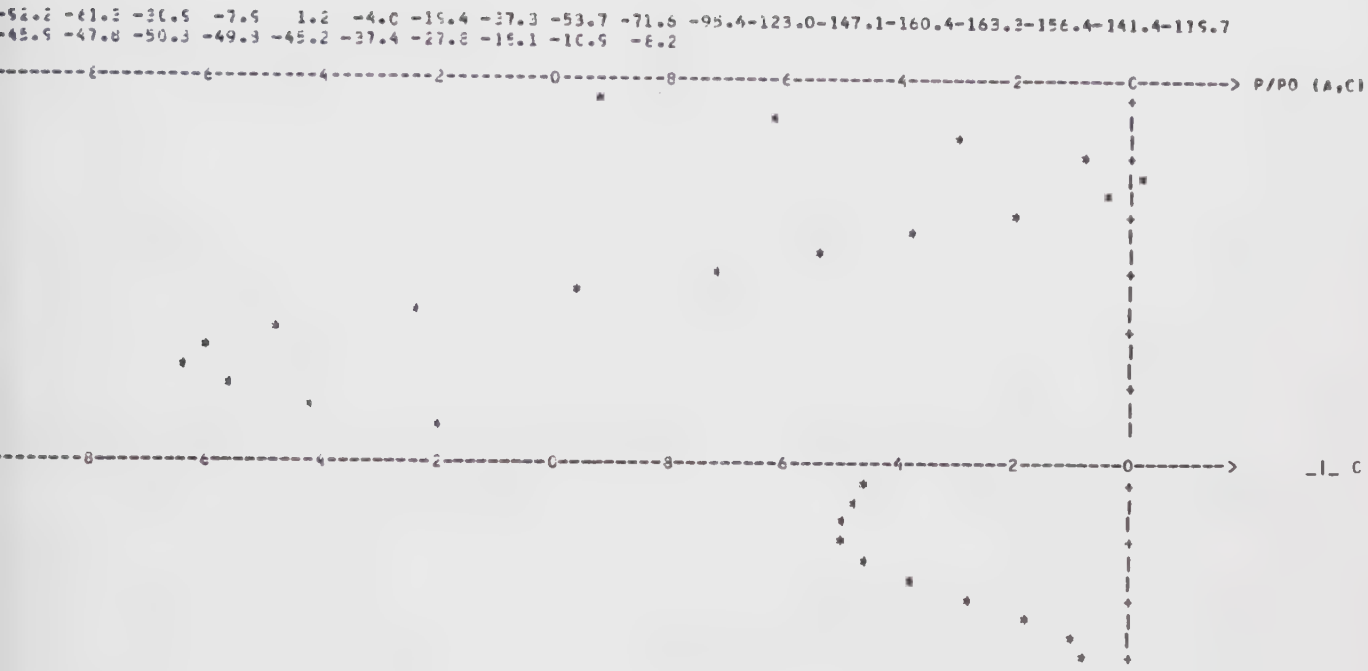


ALPHA=0.00 SI PC//A

1	-125.1	-207.9	-55.0	-52.4	-102.5	-55.9
2	-86.9	-175.8	-63.1	-63.2	-73.3	-24.2
3	-90.8	-139.5	-34.0	-32.3	-41.0	2.1
4	-22.5	-107.3	-12.5	-5.8	-13.1	17.3
5	-18.7	-82.2	-11.0	10.3	0.7	20.0
6	-34.5	-60.7	-21.1	10.1	-2.7	10.1
7	-65.8	-38.3	-34.3	-9.5	-17.8	-8.4
8	-109.9	-13.0	-52.2	-28.1	-35.3	-29.4
9	-156.4	9.9	-68.0	-43.2	-50.7	-48.9
10	-193.3	10.2	-84.5	-60.9	-67.5	-68.3
11	-214.8	-18.7	-105.3	-85.0	-91.9	-91.0
12	-224.1	-61.6	-138.2	-112.0	-122.5	-115.5
13	-226.7	-105.1	-169.5	-131.6	-151.2	-134.7
14	-227.0	-146.0	-190.6	-153.5	-168.7	-142.3
15	-217.6	-189.7	-179.4	-140.4	-172.0	-143.3
16	-202.0	-225.7	-163.7	-143.3	-161.9	-133.6
17	-181.6	-241.9	-147.6	-134.5	-146.1	-113.5
18	-155.5	-235.1	-124.3	-116.9	-126.7	-86.7
19	-138.8	-136.9	-43.2	-51.8	-71.9	11.7
20	-132.9	-137.5	-49.2	-49.0	-78.3	-6.4
21	-118.2	-140.1	-55.5	-45.1	-86.8	-18.2
22	-99.0	-144.3	-58.6	-39.1	-97.9	-20.7
23	-79.6	-144.9	-61.8	-41.1	-99.9	-17.3
24	-63.2	-139.6	-63.9	-50.3	-91.9	-12.9
25	-49.2	-128.9	-58.3	-52.5	-76.2	-8.2
26	-37.0	-119.2	-40.9	-44.0	-55.2	-2.3
27	-27.5	-111.2	-23.9	-26.0	-32.3	5.9
28	-23.8	-107.9	-12.7	-6.3	-13.5	17.2

-43.2	-51.8	-71.9	11.7	
-44.9	-54.2	-73.3	27.4	
-44.1	-52.9	-79.3	36.3	
-34.5	-43.7	-82.8	42.3	
-19.6	-25.6	-75.7	46.2	
-6.7	-5.6	-54.2	44.2	
0.5	8.9	-28.3	39.1	
0.2	13.8	-9.8	34.5	
-4.8	7.9	-4.8	27.8	
-12.7	-6.3	-13.5	17.2	




-52.2 -61.3 -30.9 -7.9 1.2 -4.0 -19.4 -37.3 -53.7 -71.6 -95.4-123.0-147.1-160.4-163.3-156.4-141.4-119.7
-45.9 -47.8 -50.3 -49.3 -45.2 -37.4 -27.8 -19.1 -10.9 -8.2
8---------6---------4---------2---------0---------8---------6---------4---------2---------0---------> P/PO (A,C)
8---------6---------4---------2---------0---------8---------6---------4---------2---------0---------> _I_ C

Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le

Le Président de la thèse

Vu, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

Le Président de l'Université
Scientifique et Médicale